N° D'ORDRE : 74

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Alain SALAZAR

Ingénieur I.G.C.

POMPES A CHALEUR A ABSORPTION

ETUDE DU SYSTEME H_2O-LiBr

Soutenue le 11 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM. R. BUGAREL — Président

J. BESOMBES-VAILHÉ
C. LAGUERIE
D. MARQUE
R. ROUTIÉ
— Examinateurs

N° D'ORDRE :

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Alain SALAZAR

Ingénieur I.G.C.

POMPES A CHALEUR A ABSORPTION

ETUDE DU SYSTEME H_2O-LiBr

Soutenue le 11 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM. R. BUGAREL — Président

J. BESOMBES-VAILHÉ
C. LAGUERIE
D. MARQUE
R. ROUTIÉ
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur ESCANDE
Membre de l'Institut

PRESIDENT

M. le Professeur MONTEL

VICE-PRESIDENTS

M. CONSTANT	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur
M. MARTY	Professeur
M. ANDRE	Maître-Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.	M. le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	M. le Professeur LATTES
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	M. l'Ingénieur Principal de l'Armement CRESTIN
Directeur de l'I.G.C.	M. le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

M. BIREBENT
M. ESCANDE - Membre de l'Institut
M. DIEHL
M. HAMANT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Cytologie et pathologie végétales
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BELLET	Mécanique - Hydraulique
Melle BERDUCOU	Physiologie végétale appliquée
M. BOURGEAT	Pédologie
M. BRUEL	Informatique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. BUIS	Biologie quantitative
M. CALMON	Chimie agricole
M. CANDAU	Zootechnie
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. DABOSI	Métallurgie et réfractaires
M. DAT	Mécanique - Hydraulique
M. ECOCHARD	Agronomie
M. ENJALBERT	Génie Chimique

.../.

M. FABRE	Mécanique - Hydraulique
M. FALLOT	Biotechnologie végétale appliquée
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GASET	Chimie industrielle
M. GILOT	Génie Chimique
M. GOURDENNE	Chimie- Physique
M. GRUAT	Mécanique - Hydraulique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LABAT	Ichtyologie appliquée
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MASBERNAT	Mécanique - Hydraulique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie analytique
M. MONTEL	Chimie inorganique
M. MORA	Génie chimique
M. MORARD	Physiologie végétale appliquée
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MURATET	Génie chimique
M. NOAILLES	Mathématiques
M. NOUGARO	Mécanique - Hydraulique
M. TERRON	Zoologie
M. THIRRIOT	Mécanique - Hydraulique
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHASSON	Mécanique - Hydraulique
M. VOIGT	Chimie minérale

(mis à jour le 26 novembre 1979)

Ce travail a été effectué à l'Institut du Génie chimique. Que son Directeur, Monsieur le Professeur H. GARDY, soit remercié.

Que Monsieur le Professeur R. BUGAREL, qui a dirigé ce travail, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et la liberté qu'il m'a laissée.

Je suis très reconnaissant à Monsieur BESOMBES-VAILHE, Professeur à l'INSA, d'avoir accepté d'examiner cette étude et participer au jury de thèse.

Je remercie Monsieur C. LAGUERIE, Maître Assistant à l'Institut du Génie Chimique, de s'être intéressé à mon travail.

Que Monsieur D. MARQUE, Directeur Adjoint du Service Techniques et Applications, DETN-GDF, veuille bien accepter mes remerciements sincères pour l'intérêt constant qu'il a manifesté tout au long de cette recherche.

Je suis reconnaissant à Monsieur A. ROUTIE, Professeur à l'UPS, d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à Monsieur G. DARTIGUES pour la gentillesse avec laquelle il a mis son savoir-faire et ses connaissances à mon service.

Enfin, je voudrais remercier Mesdames T. GROS, J. GEIL et J. LAFITTE pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée (Quelle patience !).

"Dès qu'une vérité dépasse
cinq lignes, c'est du Roman"

J. RENARD

A mes parents,
A ma femme,
A mon fils.

TABLE DES MATIERES

Pages

NOMENCLATURE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU CYCLE A ABSORPTION

1-1 - MACHINES TRITHERMES 4

1-2 - LE CYCLE A ABSORPTION 7

1-2-1 - Principe de fonctionnement 7

1-2-2 - Effet de pompe à chaleur 8

1-2-3 - Caractérisation du cycle 9

1-3 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE ET RENDEMENT ENERGETIQUE 11

1-3-1 - Coefficient de performance 11

1-3-2 - Rendement énergétique 12

1-4 - CRITERES DE CHOIX D'UNE COMBINAISON CALORIGENE - ABSORBANT. 14

1-4-1 - Variables opératoires affectant le choix du couple . 14

1-4-2 - Facteurs affectant le choix du fluide calorigène .. 15

1-4-3 - Facteurs affectant le choix de l'absorbant 15

1-4-4 - Facteurs affectant le choix du couple 16

1-4-5 - Les couples utilisés en réfrigération 17

1-5 - ETAT ACTUEL DE LA TECHNIQUE DES CYCLES A ABSORPTION 18

1-5-1 - Les différentes parties de l'appareillage 19

1-5-2 - Le cycle d'absorption au bromure de lithium 20

1-5-3 - Le fonctionnement à charge partielle 21

1-5-4 - Corrosion 23

1-5-5 - Les développements les plus récents 23

CHAPITRE 2 - ETUDE THEORIQUE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

2-1 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE THEORIQUE MAXIMUM 25

2-2 - ANALYSE ENTHALPIQUE DU CYCLE ET COEFFICIENT DE PERFORMANCE 28

2-2-1 - Hypothèses de calcul 28

2-2-2 - Bilans thermiques et coefficient de performance .. 29

2-3 - EXAMEN RAPIDE DES PERFORMANCES DE QUELQUES COUPLES 33
2-3-1 - Choix du fluide calorigène 33
2-3-2 - Choix de l'absorbant 34
2-3-3 - Les différents couples envisagés 37
2-4 - ETUDE SUR CALCULATEUR DES VARIATIONS DU COP 41
2-4-1 - Présentation générale 41
2-4-2 - Résultats 47
2-5 - ANALYSE ENTROPIQUE D'UN CYCLE A ABSORPTION AU BROMURE DE LITHIUM 51
2-5-1 - Rappels de thermodynamique 52
2-5-2 - Energie dégradée 54
2-5-3 - Application à la pompe à chaleur 55

CHAPITRE 3 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COLONNES A PAROIS MOUILLEES A ALIMENTATION TANGENTIELLE

3-1 - ECOULEMENT DU LIQUIDE EN FILM SPIRALE 64
3-1-1 - Généralités 64
3-1-2 - Epaisseur du film 65
3-1-3 - Evolution de l'écoulement 66
3-2 - HYDRODYNAMIQUE DE LA COLONNE 67
3-2-1 - Conditions de l'engorgement 68
3-2-2 - Conditions de mouillage total 68
3-2-3 - Pertes de charge à l'entrée 68
3-3 - AIRE DE TRANSFERT 69
3-4 - CORRELATIONS RELATIVES AUX COEFFICIENTS DE TRANSFERT 70
3-5 - ABSORPTION ET DESORPTION DE VAPEUR D'EAU PAR DES SOLUTIONS DE BROMURE DE LITHIUM 74
3-6 - CONCLUSIONS 74

CHAPITRE 4 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

4-1 - INSTALLATION PILOTE 77

4-1-1 - Description de l'installation 77

4-1-2 - Instruments de mesure 82

4-1-3 - Analyse des échantillons 83

4-2 - DETERMINATIONS DES CONDITIONS OPERATOIRES 84

4-2-1 - Débits de vapeur admissibles dans la colonne 84

4-2-2 - Prévision des expériences 85

4-3 - DEMARRAGE ET MISE EN REGIME 87

4-4 - LES DIFFICULTES RENCONTREES 88

CHAPITRE 5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

5-1 - COMMENTAIRES GENERAUX 91

5-1-1 - Efficacité du séparateur 91

5-1-2 - Condenseur C1 et générateur de vapeur 92

5-2 - PERFORMANCES DE L'ABSORBEUR 93

5-2-1 - Niveaux de revalorisation atteints 93

5-2-2 - Efficacité de l'absorbeur 94

5-2-3 - Bilans thermiques 95

5-3 - COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE THERMIQUE 97

5-4 - LE TRANSFERT DE MATIERE 100

5-5 - CONCLUSIONS 102

CONCLUSION 104

BIBLIOGRAPHIE 107

ANNEXES

ANNEXE A-1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

ANNEXE A-2 - ETUDE THEORIQUE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

ANNEXE A-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

NOMENCLATURE

a : Aire de transfert (m^2)

a_p : Aire de paroi (m^2)

A : Aire extérieure du tube intérieur (m^2)

COP : Coefficient de performance

Cp_L : Chaleur spécifique du fluide calorigène pur liquide (kcal/kg °C)

Cp_{REF} : " " " réfrigérant de récupération (kcal/kg °C)

Cp_S : " " " de la solution (kcal/kg °C)

Cp_V : " " " du fluide calorigène pur vapeur (kcal/kg °C)

d : Diamètre de la colonne (m)

D_e : Diamètre équivalent de l'espace annulaire calandre - colonne (m)

D_{REF} : Débit de réfrigérant annexe (kg/h)

DT_{EB} : Ecart entre les points d'ébullition des solutions pauvre et riche (°C)

D_V : Débit de vapeur (kg/h)

DVA : Quantité de vapeur absorbée (kg/h)

e_F : Epaisseur du film (m)

E : Efficacité

g_i : Energie libre molaire du constituant i (kcal/mole)

g : Accélération de la pesanteur (m/s^2)

h : Enthalpie du fluide calorigène liquide (kcal/kg)

h_e : Coefficient de transfert thermique paroi - réfrigérant (kcal/h m^2 °C)

h_i : " " " " " paroi - film solution (kcal/h m^2 °C)

h_{Sp} : Hauteur spiralée au-dessous de l'alimentation (m)

h^S : Enthalpie de la solution (kcal/kg)

H : Enthalpie du fluide calorigène vapeur (kcal/kg)

$\overline{K}$: Coefficient de transfert de matière (kg/m^2 h atm)

L : Débit massique de solution pauvre (kg/kg de vapeur)

L_{MAX} : Valeur maximum du débit L

L_{MIN} : Valeur minimum du débit L

m_a : Débit de réfrigérant à l'absorbeur (kg/h)

m_c : " " " au condenseur (kg/h)

m_e : Débit de fluide chauffant à l'évaporateur (kg/h)

m_S : " " " " au séparateur (kg/h)

M' : Taux de mouillage ($m^3/s\ m$)

M_i : Masse molaire du constituant i (g/mole)

Nu : Nombre de NUSSELT (adimensionnel) $Nu_G = \frac{h_G\ de}{\lambda G}$, $Nu_L = \frac{h_L\ \delta}{\lambda_L}$

P : Pression totale (mm Hg ou atm)

$P°_i$: Pression partielle du constituant i (mm Hg)

Pr : Nombre de PRANDTL (adimensionnel) $Pr_G = \frac{C_G\ \mu_G}{\lambda_G}$, $Pr_L = \frac{C_L\ \mu_L}{\lambda_L}$

q : Chaleur intégrale de solution (kcal/kg de solution)

$Q_a (=Q_{abs})$: Chaleur évacuée à l'absorbeur (kcal)

Q_C : Chaleur cédée par la source chaude (kcal)

Q_{CO} : Chaleur évacuée au condenseur (kcal)

$Q_e (=Q_{EVAP})$: Chaleur cédée par la source froide (kcal)

Q_f : Chaleur cédée par la source froide (kcal)

Q_i : Chaleur revalorisée (kcal)

Q_{SEP} : Chaleur nécessaire à la séparation (kcal)

R : Constante universelle des gaz parfaits

Re : Nombre de REYNOLDS (adimensionnel) : $Re_G = \frac{de\ G}{\mu_G}$, $Re_L = \frac{4\Gamma}{\mu_L}$

s : Section de passage de la vapeur (m^2)

s_e : Section d'entrée du liquide (m^2)

S : Entropie (kcal/kg °K)

Sc : Nombre de SCHMIDT (adimensionnel) : $Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G\ D}$, $Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L\ D_L}$

Sh : Nombre de SHERWOOD (adimensionnel) : $Sh_G = \frac{K_G\ de}{D}$, $Sh_L = \frac{K_L\ \delta}{D_L}$

t : Température (°C)

T : Température (°K)

T_a : Température à l'absorbeur (°K)

T_c : Température source chaude (°K)

T_{CO} : Température au condenseur (°C)

T_E : Température à l'évaporateur (°C)

T_f : Température de la source froide (°K)

T_i : Température de revalorisation (°K)

TGS : Température de la vapeur en sortie de la colonne (°C)

TRE : Température d'entrée du réfrigérant (°C)

TRS : Température de sortie du réfrigérant (°C)

TSE : Température d'entrée de la solution (°C)

TSS : Température de sortie de la solution (°C)

T_X : Température au point X (°C)

U : Coefficient global d'échange thermique (kcal/h m^2 °C)

V_e : Vitesse d'entrée du liquide (m/s)

VEG : Vitesse d'entrée de la vapeur (m/s)

W : Travail (kcal)

W_{MAX} : Travail maximum productible (kcal)

W_P : Travail perdu (kcal)

x_i : Pourcentage molaire du constituant i

X_i : Pourcentage massique du constituant i

X_{MAX} : Pourcentage maximum en absorbant dans la solution

X_P : Pourcentage massique d'absorbant dans la solution pauvre

X_R : Pourcentage massique d'absorbant dans la solution riche

Z : Hauteur (cm)

Z_{SP} : Hauteur spiralée (cm)

γ_i : Coefficient d'activité du constituant i

$\gamma_{\pm}$: " " " ionique moyen

Γ : Taux massique de mouillage (kg/m s)

η_t et η_c : Rendement

Λ : Chaleur de vaporisation du calorigène (kcal/kg ou kcal/mole)

λ : Conductivité thermique (kcal/h m °C)

μ : Viscosité dynamique (centipoise)

ν_{red} : Facteur caractéristique du film (m) $\nu_{red} = \zeta = \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g}\right)^{1/3}$

ρ : Masse volumique (kg/m^3)

I N T R O D U C T I O N

Il est aujourd'hui connu de tous que nos réserves de combustibles fossiles, même employées avec parcimonie, doivent être à peu près épuisées au cours du XXIème siècle. Seul un changement de technologie peut modifier une situation qui s'aggrave. Il est nécessaire de restreindre l'utilisation de l'énergie contenue dans ces fossiles (effet Joule) et de promouvoir la production de chaleur par voie thermodynamique.

Une des grandes lignes de recherche d'économie d'énergie est évidemment la revalorisation d'énergie à bas niveau (origine géothermale, eaux de refroidissement, buées, ...). Cette revalorisation limiterait en outre la pollution thermique. Jusqu'à maintenant, la revalorisation d'énergie à bas niveau (60-80°C) est effectuée au moyen de la pompe à chaleur à compression, dont les performances actuelles sont limitées (niveau maximum de revalorisation égal à 110°C) et la recherche dans le domaine des températures plus élevées est à promouvoir. Nous nous sommes donc orienté vers la mise au point d'un procédé continu de revalorisation d'énergie à bas niveau (60°C-80°C) à un niveau supérieur (120°C-150°C) au moyen d'une pompe à chaleur à absorption dont le domaine d'application a été jusqu'alors réservé à la réfrigération et à la production de chaleur à faible niveau (conditionnement d'air). Le choix du cycle à absorption se justifie par les avantages présentés pour le moment sur le cycle à compression. La pompe à chaleur à absorption permet d'atteindre des niveaux plus élevés (120°C-140°C) avec une plus grande souplesse de fonctionnement (travail à charge partielle) tout en étant faible consommatrice d'énergie électrique.

Nous nous sommes donc proposé de mener dans un premier temps une étude théorique complète du cycle à absorption :

- définition d'un rendement
- étude enthalpique et entropique du cycle
- étude de l'influence de divers paramètres sur le rendement
- examen des propriétés physico-chimiques nécessaires du fluide calorigène et du mélange calorigène - absorbant.

La deuxième partie de notre recherche a été consacrée à la conception d'un pilote simulant le fonctionnement d'une pompe à chaleur à absorption. Simple et adaptable aux divers systèmes susceptibles de convenir, ce pilote a servi à démontrer l'applicabilité du procédé défini dans l'étude théorique et la possibilité d'atteintre des niveaux de revalorisation supérieurs à 130°C. La partie expérimentale a été principalement consacrée à l'examen des performances de la colonne d'absorption, pièce maîtresse du cycle.

Enfin, notre étude a nécessité l'établissement de relations paramétriques, concernant les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques de différents couples calorigène - absorbant, qui devraient faciliter toute étude complémentaire à la nôtre (fonctionnement à charge partielle, régulation, ...).

o

o o

- CHAPITRE 1 -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU CYCLE A ABSORPTION

1-1 - MACHINES TRITHERMES

1-2 - LE CYCLE A ABSORPTION

1-3 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE ET RENDEMENT ENERGETIQUE

1-4 - CRITERES DE CHOIX D'UNE COMBINAISON CALORIGENE - ABSORBANT

1-5 - ETAT ACTUEL DE LA TECHNIQUE DES CYCLES A ABSORPTION

1-1 - MACHINES TRITHERMES[1].-

Dans tous les cycles de pompes à chaleur, on utilise les propriétés thermiques de changement d'état entre liquide et vapeur. Ceci se justifie par les grandes quantités de chaleur mises en jeu par unité de masse et parce qu'ainsi les transferts thermiques s'effectuent essentiellement à températures constantes.

Pour une analyse théorique du cycle de la pompe à chaleur, il est plus simple de considérer un système complètement fermé échangeant des quantités de chaleur Q_f, Q_i et Q_c avec trois sources dont les niveaux de température sont désignés par T_f, T_i et T_c, tels que :

$$T_f < T_i < T_c$$

Le premier principe permet d'écrire :

$$Q_f + Q_i + Q_c = 0 \qquad (1\text{-}1)$$

d'après le second principe :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_c}{T_c} \leqslant 0 \qquad (1\text{-}2)$$

l'égalité dans la relation (1-2) étant réalisée dans le cas d'un fonctionnement réversible.

Dans le cas d'un système tritherme fonctionnant en pompe à chaleur, la quantité Q_f, au contraire de la réfrigération, est considérée sans valeur économique.

L'élimination de Q_f entre les relations (1-1) et (1-2) permet d'écrire :

$$Q_c \leqslant - Q_i \cdot \frac{T_i - T_f}{T_i} \cdot \frac{T_c}{T_c - T_f} \qquad (1\text{-}3)$$

On peut ainsi, à partir de la relation (1-3) tracer le diagramme des machines thermiques trithermes en portant la quantité Q_c en fonction de Q_i (Fig. 1-1) .

Dans ce diagramme plusieurs zones sont définies par les cas limites :

* $Q_f = 0$ ⟶ machine ditherme

* Egalité dans la relation (1-3) ⟶ Réversibilité

- La zone A est une zone de fonctionnement impossible pour une machine trithermе, le second principe n'étant pas vérifié.

- La zone B et la zone C sont des zones sans intérêt pour notre étude puisque correspondant à de simples dégradations thermiques.

- La zone D est la zone de fonctionnement des machines à résorption : une fraction de la quantité de chaleur Q_i est dégradée de T_i à T_f pour permettre la revalorisation de l'autre fraction de T_i à T_c.

- La zone E est la zone qui nous intéresse puisqu'elle correspond au fonctionnement des machines à compression et à absorption. La quantité de chaleur Q_c, fournie au niveau le plus élevé T_c, est dégradée de T_c à T_i pour permettre la revalorisation de la quantité Q_f de T_f à T_i.

Nous avons supposé ici que le niveau de récupération T_i dans le cas de la pompe à chaleur à absorption était le même au condenseur et à l'absorbeur de l'appareil. La revalorisation peut en réalité se faire à deux niveaux de températures différent T_i' et T_i'' tels que :

$$T_f < T_i' \leqslant T_i'' < T_c$$

ou : $$T_f < T_i'' \leqslant T_i' < T_c$$

Pour la pompe à chaleur, on peut définir un rendement appelé coefficient de performance de la machine tel que :

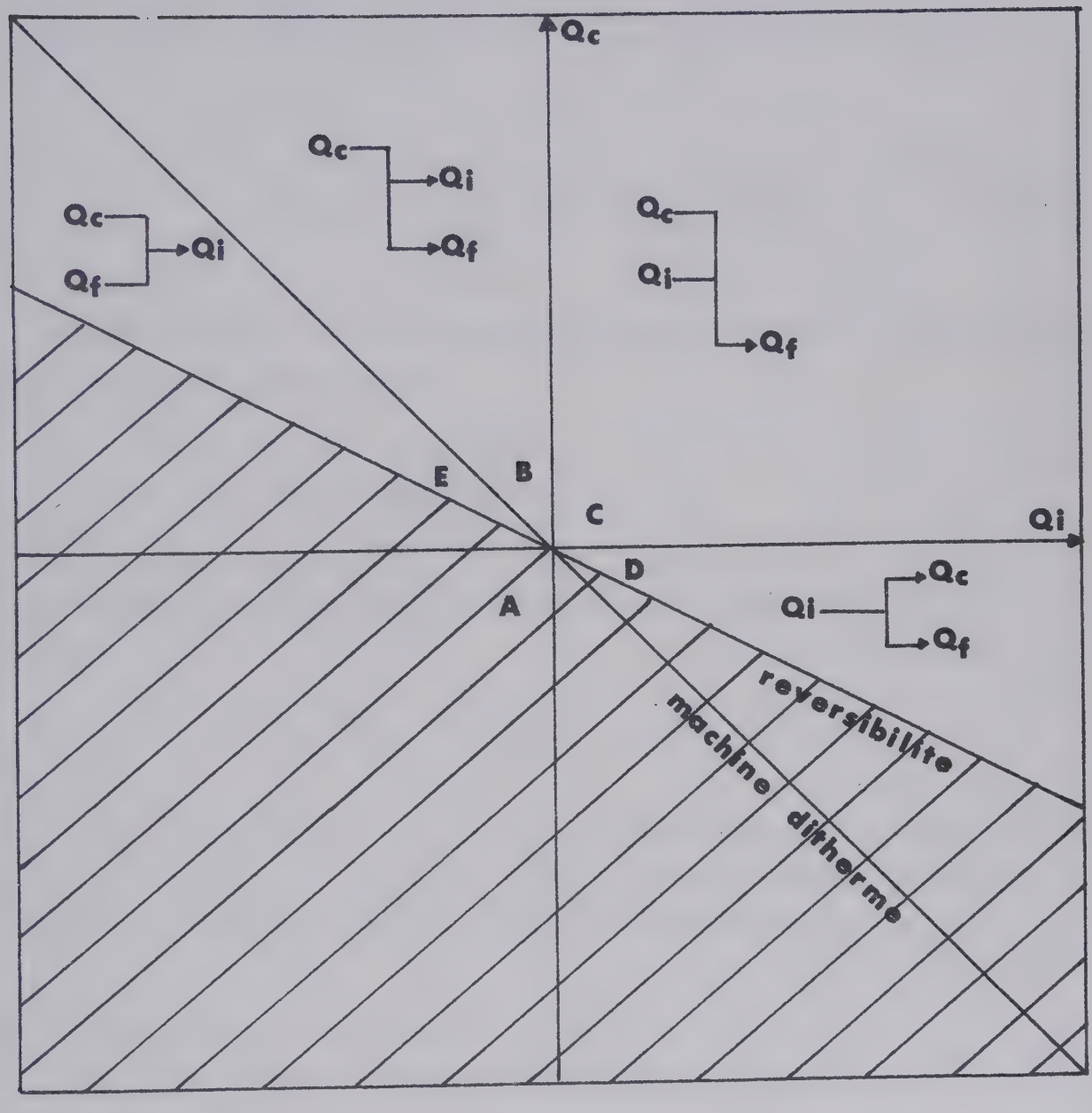


FIG. 1.1 Machines trithermes

$$COP = - \frac{Q_i}{Q_c} = \frac{\text{quantité de chaleur revalorisée}}{\text{quantité de chaleur fournie et payée}}$$

Le coefficient de performance maximum théorique des machines trithermes est ainsi obtenu en supposant la réversibilité, c'est-à-dire en réalisant l'égalité dans la relation (1-3).

$$(COP)_{max} = - \frac{Q_i}{Q_c} = \frac{T_i}{T_i - T_f} \cdot \frac{T_c - T_f}{T_c} \qquad (1-4)$$

Ce coefficient de performance apparaît comme le produit du rendement d'une pompe à chaleur à compression :

$$\eta_c = - \frac{Q_i}{W} = \frac{T_i}{T_i - T_f}$$

par le rendement du moteur thermique nécessaire à l'actionner :

$$\eta_t = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Il faut cependant noter que, dans l'équation (1-4), les niveaux de températures T_f, T_i et T_c ne peuvent, dans le cas de la pompe à chaleur à absorption, être choisis indépendamment les uns des autres.

1-2 - LE CYCLE A ABSORPTION(1).-

1-2-1 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT (Fig. 1-2).-

Le cycle à absorption utilisé en pompe à chaleur est le même que celui mis en oeuvre en refrigération ou en conditionnement d'air. Ce cycle utilise deux courants de fluide dans un système totalement fermé :

- Le premier courant est constitué d'un fluide, appelé frigorigène en réfrigération, que nous désignerons par fluide calorigène dans toute la suite. Le calorigène circule à travers tous les appareils du cycle.

- Le second courant est constitué d'un fluide absorbant (solvant) chargé d'assurer la circulation du calorigène dans une partie de l'appareillage.

En fonctionnement, le fluide calorigène (1) issu du condenseur est détendu à travers une vanne de façon isenthalpe. Il se produit alors une vaporisation partielle et un refroidissement du calorigène liquide(2). La vaporisation est complétée dans l'évaporateur par prélèvement de la quantité de chaleur Q_e ($Q_e = Q_f$) à la source froide. La vapeur ainsi produite (3) est absorbée par une solution pauvre en calorigène (10)en libérant sa chaleur latente de condensation. L'absorption se déroule à une température moyenne T_a ($T_a \approx T_i'$) supérieure à la température de vaporisation T_e ($T_e = T_f$). La solution riche en calorigène à la sortie de l'absorbeur (4) est pompée puis refoulée à travers un échangeur thermique (6) où elle se réchauffe au contact de la solution pauvre en provenance du séparateur (8), avant d'être introduite au séparateur où le fluide calorigène (7) est désorbé à l'état vapeur et renvoyé au condenseur.

Le condenseur peut éventuellement assurer un reflux pour améliorer la séparation calorigène - absorbant.

L'effet de pompe à chaleur se situe donc entre l'évaporateur auquel on fournit Q_e à la température T_e et l'absorbeur qui restitue Q_a à la température T_a.

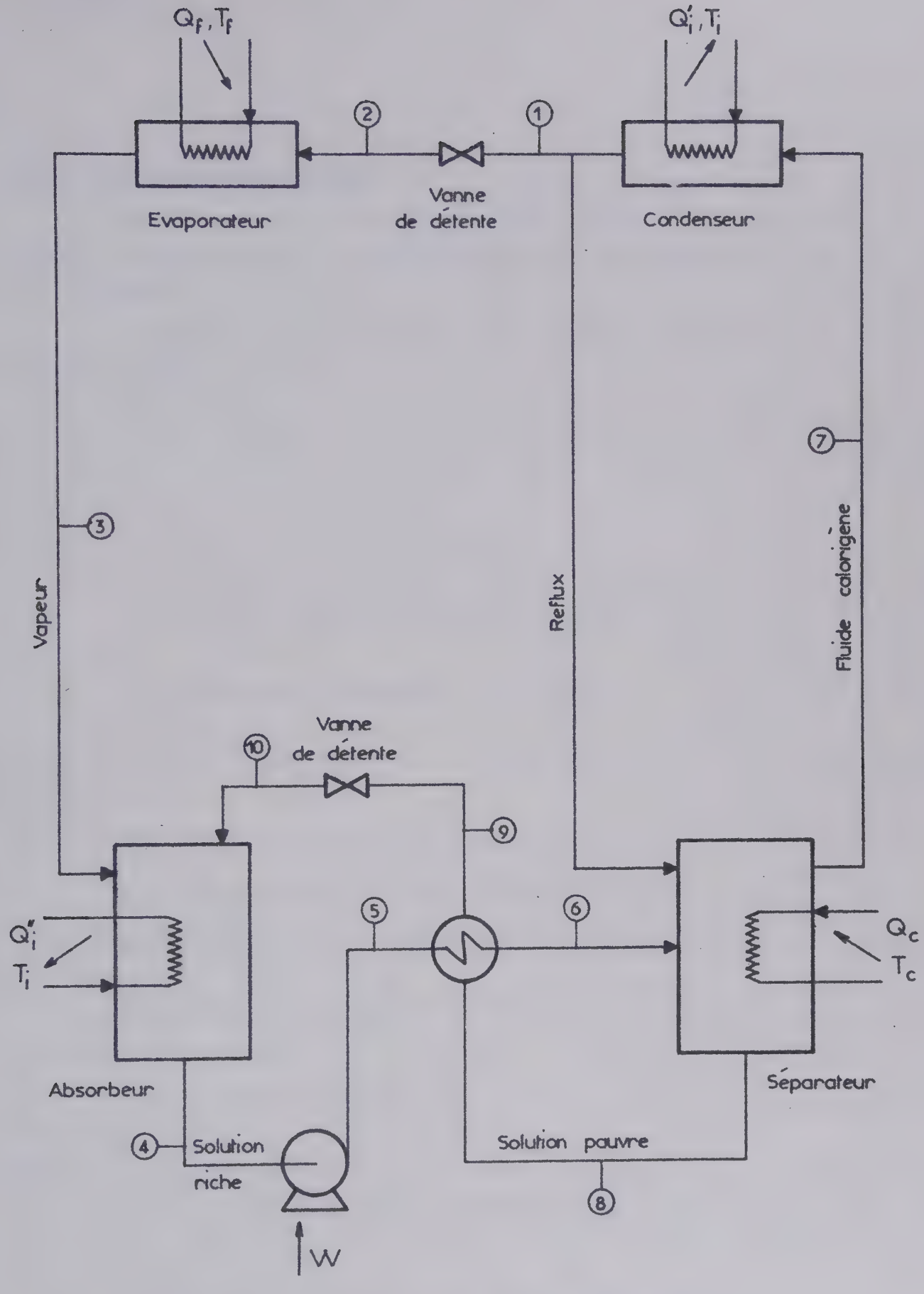


FIG 1.2 schema de fonctionnement

1-2-2 - EFFET DE POMPE A CHALEUR[1].-

Il est possible par des considérations simples sur les équilibres liquide - vapeur d'obtenir une condition nécessaire pour qu'il y ait effet de pompe à chaleur[1].

La température de vaporisation T du calorigène est liée à la pression P par la relation :

$$\text{Log } (P) = - \frac{\Lambda}{RT} + B \qquad (1\text{-}5)$$

où : Λ = Chaleur latente de vaporisation

B = Constante représentative du fluide considéré

R = Constante universelle des gaz parfaits

La pression dans l'absorbeur a pour valeur :

$$P = P^{o}_{a} \; X_a \; \gamma_a \qquad (1\text{-}6)$$

où : P^{o}_{a} = Tension de vapeur du fluide calorigène pur

X_a = Fraction molaire du calorigène dans la solution

γ_a = Coefficient d'activité traduisant l'écart à l'idéalité

La relation (1-5) appliquée au calorigène pur s'écrit :

$$\text{Log } (P^{o}_{a}) = - \frac{\Lambda}{RT_{a_e}} + B$$

d'où :

$$\text{Log } (P) = - \frac{\Lambda}{RT_a} + B + \text{Log } (X_a \; \gamma_a)$$

donc :

$$\frac{\Lambda}{R}\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_c}\right)=\text{Log}\left(X_a\ \gamma_a\right) \qquad (1\text{-}7)$$

Il y a effet de pompe à chaleur si : $T_a > T_e$, ce qui implique :

$$X_a\ \gamma_a < 1$$

Ainsi, dans le cas de la pompe à chaleur à absorption, le niveau de récupération T_a à l'absorbeur est fixé par la composition de la solution et non par la pression comme dans la pompe à compression.

1-2-3 - CARACTERISATION DU CYCLE[2].-

Deux sortes de diagrammes sont en général utilisées pour l'étude du cycle de la pompe à chaleur à absorption :

- Le diagramme de OLDHAM est le plus employé pour un examen rapide du cycle (Fig. 1-3a). L'axe des abcisses est gradué en 1/T (T°K) et l'axe des ordonnées en (Log P). Dans ce système d'axes, les courbes traduisant, à titre constant, les équilibres liquide - vapeur des solutions sont à peu de chose près des droites.

- Le diagramme de MERKEL permet l'étude complète du cycle à absorption car il facilite les bilans thermiques sur les différents appareils du cycle. L'axe des abcisses est gradué en concentrations pondérales dans la phase liquide et l'axe des ordonnées en enthalpies (Fig. 1-3b). Il comporte à la partie inférieure des réseaux d'isothermes et d'isobares. A la partie supérieure, des courbes de référence permettent, à partir d'un point d'équilibre déterminé dans la partie inférieure, de définir les caractéristiques de la phase vapeur.

Le diagramme de OLDHAM sera seul considéré par la suite. Le tracé en traits forts de la figure 1-4 représente le cycle théorique parcouru par la solution calorigène - absorbant :

FIGURES 1.3 COUPLE EAU-AMMONIAC

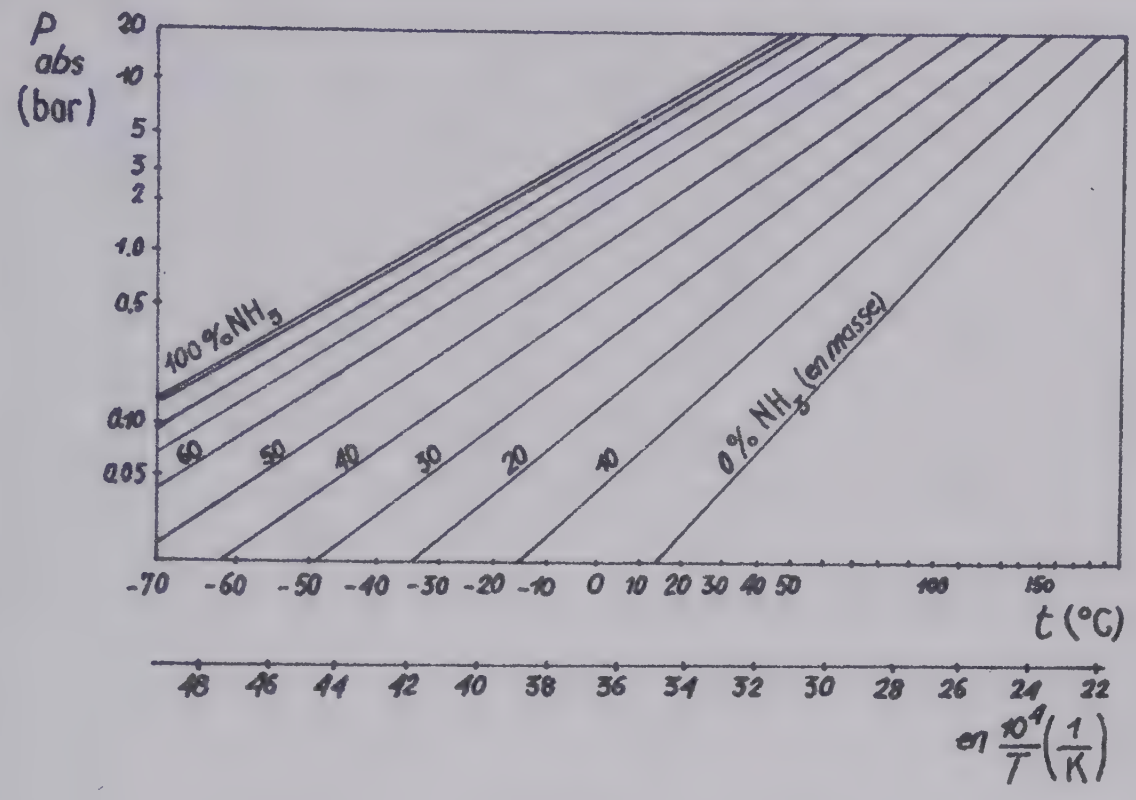


FIGURE 1.3a diagramme de OLDHAM

x % poids NH3
A équilibre liquide
B point intermédiaire
C équilibre vapeur
- - isothermes
---- isobares
I courbes intermédiaires
II courbes d'ébullition
III courbes de rosée
IV isotherme de vapeur humide
V zone liquide
VI zone de vapeur humide

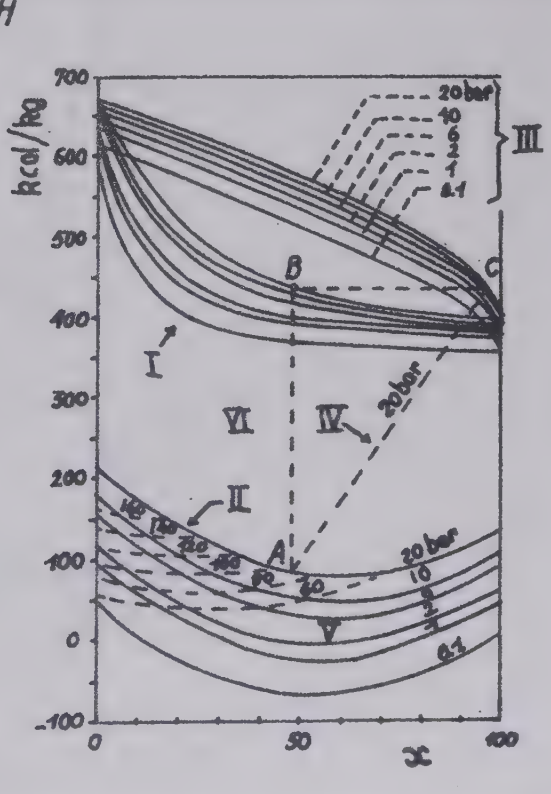


FIGURE 1.3b diagramme de MERKEL

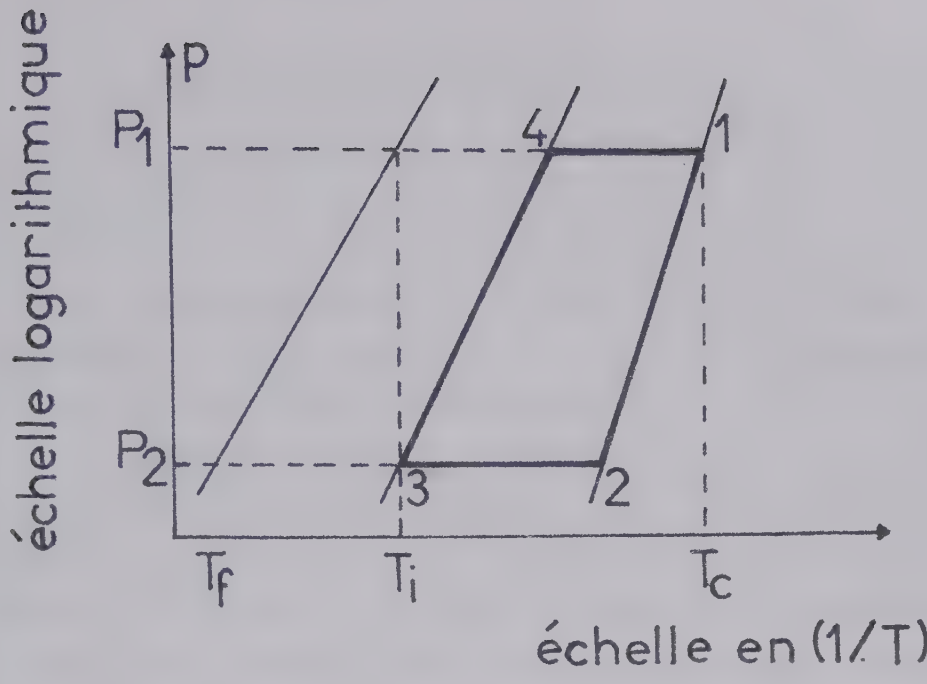


FIG1.4 cycle théorique

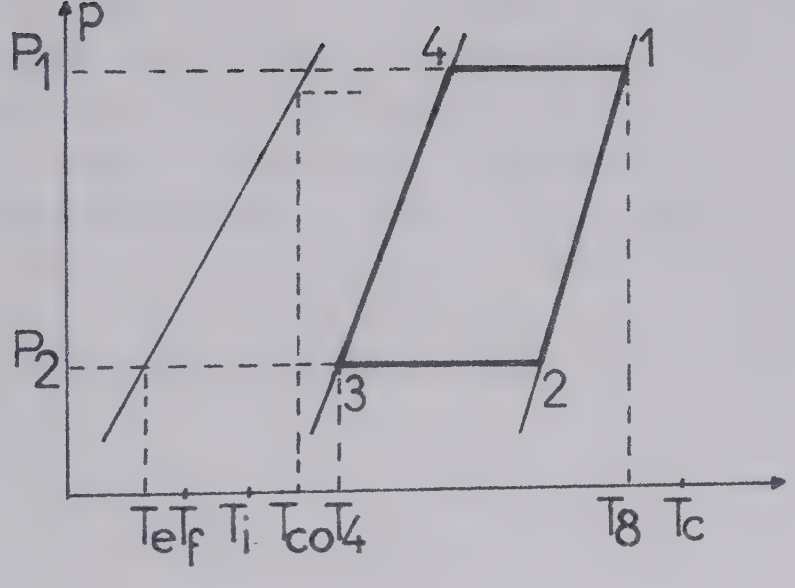


FIG1.5 cycle réel

- La solution appauvrie à la concentration X_p sort bouillante en (1) du séparateur à la température T_c de la source chaude et à la pression P_1 de condensation correspondant à la température T_i de la source intermédiaire (condenseur).

- La solution enrichie en calorigène de titre X_r sort bouillante en (3) de l'absorbeur à la température T_i et à la pression P_2 correspondant à la température T_f de la source froide (évaporateur).

Le trajet 1-2 correspond au refroidissement de la solution pauvre dans l'échangeur de chaleur et à la détente de cette solution de la haute à la basse pression. Le trajet 2-3 représente l'enrichissement de la solution lors de l'absorption. Le trajet 3-4 correspond au pompage et au réchauffement de la solution riche. Enfin l'appauvrissement de la solution dans le séparateur est figuré par le trajet 4-1. Le cycle est donc parcouru dans l'ordre 1-2-3-4.

Le cycle réel (Fig. 1-5) comporte quelques différences dues notamment aux pertes de charge dans les appareils et aux écarts de température entre les sources et les appareils. Ainsi, la température T_8 de la solution à la sortie du séparateur est légèrement inférieure à la température T_c de la source chaude. De plus, les pertes de charge entre le séparateur et le condenseur contribuent à un abaissement de la température du condenseur à un niveau T_{co} inférieur à ce qu'il serait à la pression P_1. La température de condensation T_{co} est supérieure de quelques degrés à la température T_i de la source intermédiaire, et dans le cas où le fluide utilisé pour la récupération des calories parcourt en série le condenseur et l'absorbeur, la température T_4 de fin d'absorption est encore supérieure à T_{co}. Enfin la température d'évaporation T_e est inférieure à la température T_f de la source froide.

1-3 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE ET RENDEMENT ENERGETIQUE.-

1-3-1 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE.-

Reprenant le diagramme porté sur la figure (1-2), BUGAREL et MORA[1] ont dressé les bilans massiques et thermiques de la pompe à chaleur à absorption et ont pu ainsi obtenir une valeur approchée du coefficient de performance réel du cycle à absorption simple. L'expression qu'ils ont obtenue pour le calcul du coefficient de performance n'est valable que pour les couples ne nécessitant pas de reflux de séparation. De plus les chaleurs sensibles du calorigène et l'influence de la pression sur différentes grandeurs ont été considérées comme négligeables.

Le coefficient de performance s'exprime alors comme suit :

$$COP = 1 + \frac{\Lambda_4}{\Lambda_4 + q_4 + L\ Cp_s\ (T_{10} - T_4)} \qquad (1\text{-}8)$$

où : Λ_4 = Chaleur latente de condensation du fluide calorigène à la température T_4 de sortie de l'absorbeur

q_4 = Chaleur de mélange du fluide calorigène avec la solution pauvre à la température T_4

L = Débit de solution pauvre nécessaire à l'absorption d'une unité de fluide calorigène

Cp_s = Chaleur spécifique de la solution pauvre

T_{10} = Température du liquide à l'entrée de l'absorbeur

T_4 = Température du liquide à la sortie de l'absorbeur

Cette expression du coefficient de performance est intéressante pour deux raisons principales :

a) elle permet de juger, de façon très rapide, les possibilités offertes par un couple à la suite d'un calcul simple ;

b) en posant des hypothèses qui vont toutes dans le sens de la réversibilité du cycle :

- chaleur de mélange négligeable ($q_4 = 0$)
- fonctionnement réversible de l'échangeur de chaleur ($T_{10} - T_4 = 0$)

cette expression du coefficient de performance permet d'atteindre la valeur limite du COP, correspondant à un fonctionnement réversible

$$(COP)_{max} = 2$$

Pour sa part, BAUDIN[3] établit un coefficient de performance pour une machine idéale, c'est-à-dire une machine où il néglige un certain nombre d'irréversibilités (pertes sur le séparateur et l'absorbeur, récupérations incomplètes des chaleurs sensibles, consommation d'énergie électrique sur la pompe de circulation de la solution riche ....). Il aboutit à l'expression :

$$COP = 1 + \frac{(X_2 - X_1)\ \Lambda}{(1 - X_1)\ (H_b - H_a)} \qquad (1\text{-}9)$$

où : X_1 = Titre du liquide au bouilleur

X_2 = Titre de la vapeur en équilibre avec le liquide de titre

Λ = Chaleur latente de vaporisation du calorigène à la basse pression

H_b = Enthalpie de la vapeur de titre X_2

H_a = Enthalpie du liquide de titre X_1

RENDEMENT ENERGETIQUE

La notion de rendement énergétique correspond à une approche entropique du coefficient de performance. L'étude des irréversibilités dans le cycle à absorption fonctionnant en pompe à chaleur, dont le principe a été ébauché par BAUDIN[3], n'a pas à notre connaissance encore été effectuée. Une telle étude existe cependant en réfrigération, où BRIGGS[4] a analysé en termes d'entropie le fonctionnement du cycle utilisant le couple eau-ammoniac.

Pour un cycle fonctionnant de façon réversible ($\Delta S = 0$), le coefficient de performance a pour valeur :

$$(COP)_{is} = (COP)_{max} = \frac{T_i}{T_i - T_f} \cdot \frac{T_c - T_f}{T_c} \qquad (1\text{-}10)$$

Dans le cycle à absorption les causes de créations d'entropie sont nombreuses :

- différences de températures finies entre les sources de chaleur et les fluides utilisés dans le cycle
- introduction de vapeur surchauffée au condenseur
- détente non isentrope entre le condenseur et l'évaporateur
- différences de température à l'échangeur solution riche - solution pauvre
- absorption d'une vapeur par une solution
- pertes d'énergie dans les canalisations ....

Ainsi, si on appelle $\int \frac{\Delta \Pi}{T}$, la production d'entropie due aux irréversibilités purement internes du cycle, où ($\Delta \Pi$) est la chaleur non compensée de CLAUSIUS, le second principe permet d'écrire :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_c}{T_c} + \int \frac{\Delta \Pi}{T} = 0 \qquad (1\text{-}11)$$

Compte tenu du premier principe :

$$Q_f + Q_i + Q_c = 0$$

des relations (1-10) et (1-11), nous tirons :

$$COP = (COP)_{is} \left(1 - \frac{\int \frac{\Delta \Pi}{T}}{Q_c} \cdot \frac{T_c\, T_f}{T_c - T_f} \right) \qquad (1\text{-}12)$$

d'où l'expression du rendement énergétique :

$$\eta_E = \frac{COP}{(COP)_{is}} = 1 - \frac{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)}{Q_c} \cdot \frac{T_c \; T_f}{T_c - T_f} \qquad (1\text{-}13)$$

Cette méthode d'analyse entropique du cycle à absorption peut se révéler efficace dans la mesure où, ayant localisé les causes de création d'entropie les plus importantes, on peut essayer de les minimiser avec un peu d'ingéniosité.

I-4 - CRITERES DE CHOIX D'UNE COMBINAISON CALORIGENE - ABSORBANT[5, 6, 7, 8].-

1-4-1 - VARIABLES OPERATOIRES AFFECTANT LE CHOIX DU COUPLE.-

Pour que les dimensions de l'appareillage soient les plus faibles possible, les débits de solution et de fluide calorigène doivent être minimisés. Cette condition peut être réalisée lorsque :

- le fluide calorigène a une chaleur latente de vaporisation élevée
- la variation de concentration entre les solutions pauvre et riche est la plus grande possible. Toutefois, ceci peut avoir l'inconvénient de provoquer de grandes variations de températures dans le système.

Le choix des pressions opératoires doit être abordé avec beaucoup de soin. En effet, un système opérant sous vide nécessite une parfaite étanchéité et se révèle coûteux. De plus, à faibles pressions, le volume spécifique du fluide calorigène est important, ce qui implique une augmentation des sections de passage et donc une installation plus importante.

1-4-2 - FACTEURS AFFECTANT LE CHOIX DU FLUIDE CALORIGENE.-

Le fluide calorigène doit être thermiquement stable dans tout le domaine opératoire et ne pas provoquer de réaction irréversible dans le système, y compris avec les matériaux de construction.

Pour minimiser le débit de fluide calorigène, sa chaleur latente de vaporisation doit être élevée. En général, les composés ayant les chaleurs de vaporisation les plus élevées sont des corps de faible masse moléculaire, de point normal d'ébullition élevé et dans lesquels l'association d'atomes se fait par liaisons hydrogène : par exemple l'eau, l'ammoniac et les alcools éthylique et méthylique.

La courbe de tension de vapeur du calorigène doit être telle que les pressions correspondant aux températures à l'évaporateur et au condenseur ne soient ni trop basses ni trop élevées.

Les chaleurs spécifiques du calorigène liquide ou vapeur doivent être aussi faibles que possible afin de minimiser la surchauffe de la vapeur lors de la séparation et le taux de vaporisation du fluide calorigène lors de la détente entre le condenseur et l'évaporateur.

Enfin, le fluide calorigène ne doit être ni toxique, ni explosif, ni corrosif.

1-4-3 - FACTEURS AFFECTANT LE CHOIX DE L'ABSORBANT.-

L'absorbant doit être stable thermiquement et non corrosif sur tout le domaine opératoire.

Le point d'ébullition de l'absorbant doit être très élevé par rapport à celui du calorigène afin de diminuer l'énergie nécessaire à la séparation et même d'éliminer la rectification. La présence d'absorbant dans la phase vapeur peut réduire la tension de vapeur du fluide calorigène et gêner le fonctionnement de l'évaporateur.

La solution absorbante doit avoir une viscosité faible pour assurer une faible énergie de circulation et présenter des coefficients de transfert de chaleur élevés. D'autre part, une faible viscosité augmente la vitesse de mélange dans la solution lors de l'absorption et donc la vitesse d'absorption.

La chaleur spécifique de la solution absorbante doit être faible afin de minimiser les variations de chaleurs sensibles dans la boucle de circulation des solutions. De ce point de vue, l'eau ne peut être considérée comme un absorbant valable.

1-4-4 - FACTEURS AFFECTANT LE CHOIX DU COUPLE.-

Bien que les propriétés respectives du calorigène et de l'absorbant soient importantes, le comportement du mélange est primordial.

Un des facteurs les plus sensibles est sans conteste le débit de solution pauvre nécessaire à l'absorption du fluide calorigène. Nous admettrons ici que seul le fluide calorigène est présent dans la phase vapeur.

Si la solution utilisée est idéale, la loi de RAOULT nous permet d'obtenir la fraction molaire de calorigène dans la solution au niveau de l'absorbeur :

$$X = \frac{P_{oE}}{P_{oA}}$$

où P_{oE} : tension de vapeur du calorigène pur à l'évaporateur

P_{oA} : tension de vapeur du calorigène pur à la température de l'absorbeur

Ceci imposerait une circulation de solution pauvre L, correspondant à une solution constituée de solvant pur, égale à :

$$L = \frac{1 - X}{X} \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad \text{(kg d'absorbant/kg de vapeur)}$$

où : M_1 = Masse molaire du calorigène

M_2 = Masse molaire de l'absorbant

Il est alors évident que pour diminuer la valeur du débit d'absorbant, on doit augmenter la valeur de X et pour cela choisir des combinaisons calorigène solvant qui présentent une déviation négative par rapport à la loi de RAOULT.

Ce type de solution est en général caractérisé par des interactions moléculaires entre solvant et soluté. Ces interactions peuvent être de type "liaison hydrogène" comme dans le cas des solutions eau - glycols, ou de type "liaison ion-dipole" formée par exemple lors de la solvatation d'un sel où des cations métalliques forment une liaison avec les pôles négatifs du solvant (ammoniac, eau, alcools). L'importance de la déviation par rapport à la loi de RAOULT peut être estimée rapidement à partir de la chaleur dégagée lors de la formation de la solution. Plus cette chaleur est grande, plus la déviation augmente. Ceci peut être un critère de choix pour l'élimination rapide des combinaisons les moins favorables.

Enfin, la solution doit avoir une viscosité et une chaleur spécifique faibles.

1-4-5 - LES COUPLES UTILISES EN REFRIGERATION.-

Bien que les domaines de fonctionnement du cycle à absorption en réfrigération et en pompe à chaleur soient différents, il nous a paru utile d'examiner les différents couples utilisés ou utilisables en réfrigération.

La seule compilation bibliographique vraiment complète en réfrigération a été effectuée par KUNST, ELLIGTON, PECK et REED[8] qui ont ainsi recensé quelques 271 combinaisons possibles. L'ensemble de ces combinaisons (binaires ou ternaires) n'a cependant pas été testé en réfrigération.

1-5 - ETAT ACTUEL DE LA TECHNIQUE DES CYCLES A ABSORPTION[9, 10].-

La pompe à chaleur à absorption étant prévue pour fonctionner avec le cycle utilisé en réfrigération et en conditionnement d'air, il paraît profitable d'examiner l'état actuel des machines frigorifiques à absorption qui peuvent nous fournir quelques renseignements utiles.

Le principe du cycle à absorption est connu depuis 1777. La première machine, inventée en France par CARRE en 1859, fonctionnait de façon discontinue et utilisait le couple eau - acide sulfurique. Dix ans plus tard, CARRE adopta le cycle discontinu fonctionnant avec le couple eau - ammoniac. Cette machine connut un très grand succès et fut utilisée jusqu'au début du XXème siècle. Cependant, son fonctionnement discontinu constituait une pénalisation trop lourde pour une utilisation industrielle. Les principes du cycle continu furent posés par ALTENKIRCH qui eut notamment l'idée d'introduire l'échangeur solution riche - solution pauvre.

C'est à deux ingénieurs, MAIURI et OLDHAM, que l'on doit l'apparition vers 1900 des pr mières installations frigorifiques industrielles de grande capacité. Sur le plan de l'utilisation domestique, les premiers réfrigérateurs furent réalisés par PLATTEN et MUNTERS dans les années 1930. Toutes ces machines utilisaient des solutions ammoniacales.

Un travail de recherche très important, consacré aux différentes combinaisons absorbant - réfrigérant possibles, fut lancé aux Etats-Unis en 1940. Ce travail mit en lumière les possibilités énormes du couple eau - bromure de lithium. Vers 1950 apparurent les premières machines utilisant ce couple. Les machines actuelles fonctionnent selon les mêmes principes, qu'elles soient utilisées en réfrigération ou en conditionnement d'air.

Nous décrivons ici la machine frigorifique à absorption au bromure de lithium commercialisée par la firme YORK, telle qu'elle fut présentée par J. PANSARD[9].

1-5-1 - LES DIFFERENTES PARTIES DE L'APPAREILLAGE.-

Les machines actuelles sont composées de deux enceintes hermétiques qui contiennent chacune deux éléments principaux :

- l'enceinte sous basse pression est occupée par l'absorbeur et l'évaporateur (Fig. 1-6) ;

- l'enceinte sous haute pression est occupée par le condenseur et le bouilleur (Fig. 1-7)

1-5-1-a - Enceinte basse pression

Le réfrigérant, puisé dans un bac par une pompe de recyclage, est pulvérisé en pluie fine sur un faisceau tubulaire où il se vaporise. La vapeur ainsi formée passe directement dans la partie inférieure pour y être absorbée. Là encore, afin de faciliter les phénomènes de transferts, la solution pauvre en réfrigérant puisée dans un bac par une pompe de recyclage, est refoulée dans une rampe de pulvérisation. La chaleur dégagée lors de l'absorption est évacuée par contact des gouttelettes de solution avec un faisceau tubulaire de refroidissement.

1-5-1-b - Enceinte haute pression

La solution enrichie en réfrigérant est aspirée dans le bac de l'absorbeur et refoulée à travers un échangeur de chaleur dans l'enceinte à haute pression.

Un faisceau tubulaire où circule un fluide chaud ou de la vapeur échauffe la solution et la concentre par ébullition. La solution appauvrie en réfrigérant retourne par gravité à l'échangeur thermique et à l'absorbeur.

La vapeur d'eau en provenance du bouilleur monte vers la partie supérieure de l'enceinte où elle se condense sur un faisceau tubulaire. Le réfrigérant liquide est recueilli dans un bac et envoyé vers l'évaporateur à travers une vanne de détente, bouclant ainsi le cycle pour le fluide réfrigérant.

FIG 1.6 ENCEINTE BASSE PRESSION

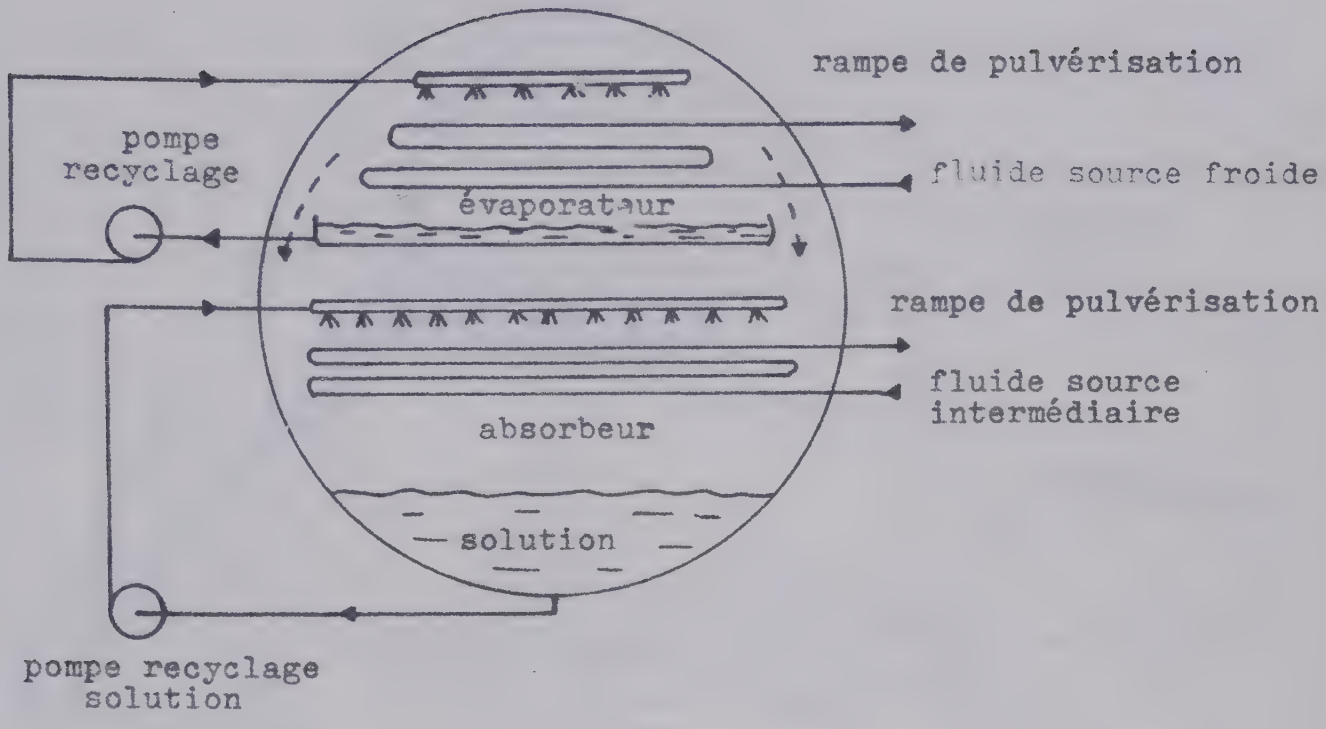


FIG.1 7 ENCEINTE HAUTE PRESSION

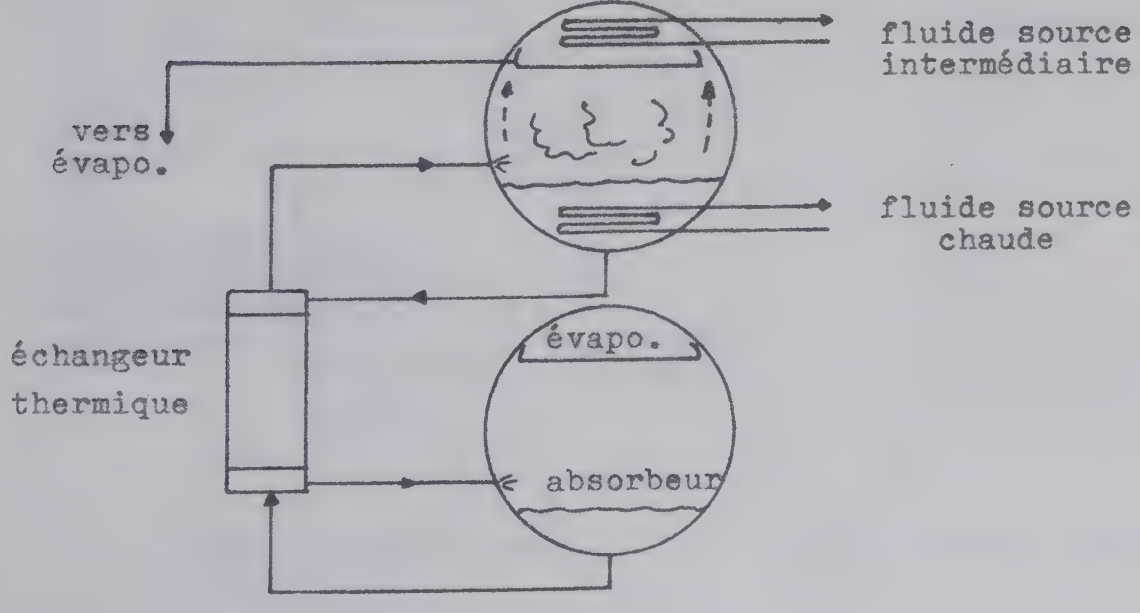
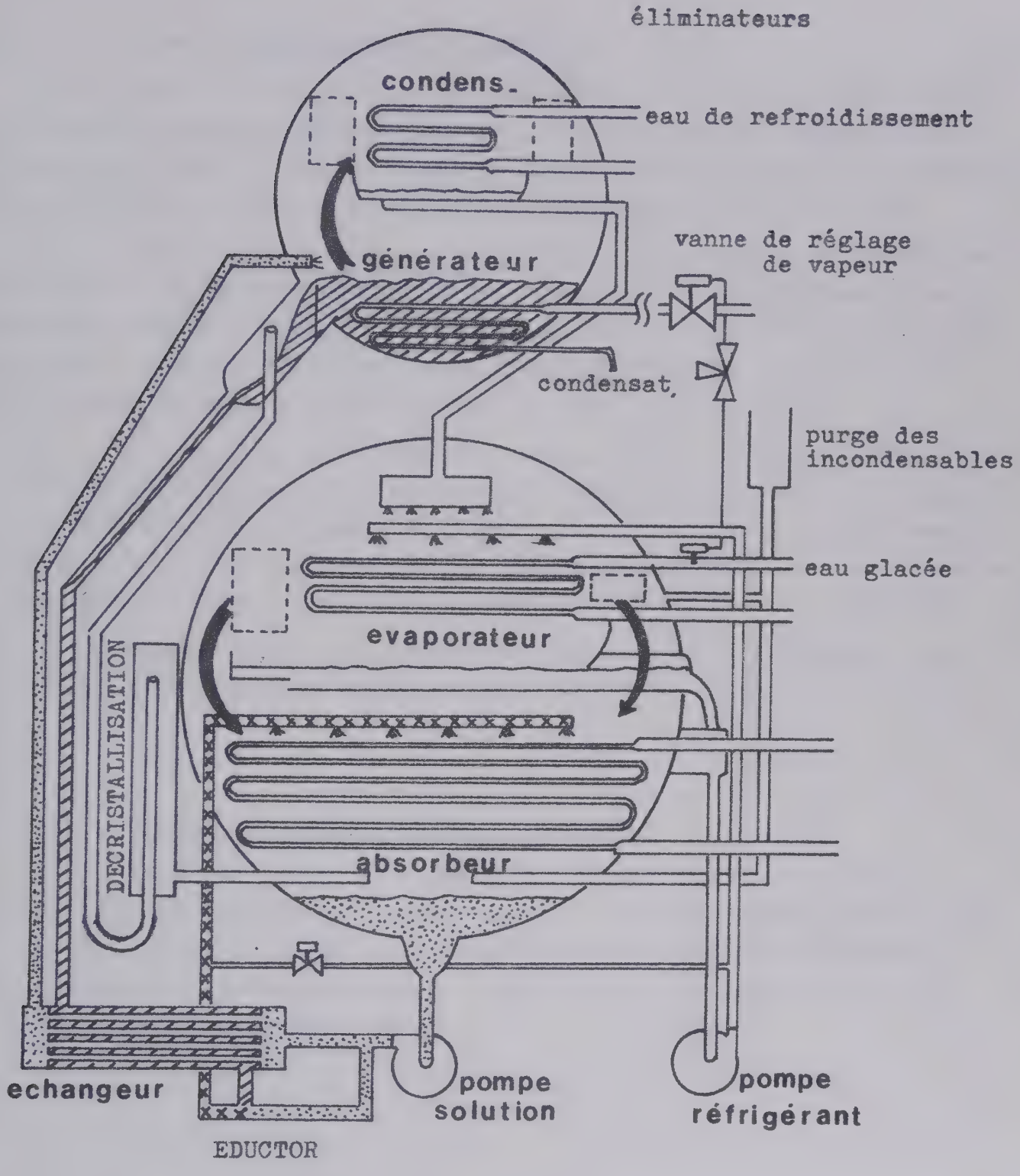


FIGURE 1.8 COUPE SCHEMATIQUE DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE



1-5-1-c - Vue d'ensemble de l'appareil

Outre les deux enceintes que nous venons de décrire, la machine comporte un certain nombre de systèmes auxiliaires. La coupe schématique de la machine (Fig. 1-8), donne une idée claire des différents contrôles effectués sur l'appareil et des solutions apportées à certains problèmes comme la cristallisation.

On peut d'abord noter que le condenseur est protégé contre l'entraînement éventuel de gouttelettes de solution qui contamineraient le réfrigérant et modifieraient ainsi les conditions d'équilibre température - pression dans l'enceinte. De même, l'absorbeur est protégé contre l'arrivée directe de gouttelettes de réfrigérant qui seraient sans effet utile au point de vue thermique.

On remarquera que la pompe de recyclage de la solution à l'absorbeur est supprimée pour être remplacée par un éjecteur (EDUCTOR). Pour certaines raisons, expliquées plus loin, on préfère à la fois augmenter le débit de solution envoyé à la rampe de pulvérisation et réduire la concentration de cette solution. L'éjecteur aura dónc deux rôles : il réalise le recyclage et la dilution de la solution.

Enfin, l'alimentation en série du condenseur et de l'absorbeur permet de diminuer la quantité de fluide nécessaire au refroidissement.

1-5-2 - LE CYCLE D'ABSORPTION AU BROMURE DE LITHIUM.-

Nous avons porté sur le diagramme de OLDHAM relatif au couple eau-bromure de lithium (Fig. 1-9) l'évolution de la solution de bromure tout au long du cycle fermé qu'elle accomplit entre l'absorbeur et le bouilleur. Le cycle (1.2.3.4.5.6.7) représente l'évolution type de la solution de bromure dans une machine frigorifique à absorption.

Point	Concentration % LiBr	Température °C	Pression mm Hg	Situation
1	59,5	42	6	Sortie absorbeur
2	59,5	77	37	Sortie échangeur
3	59,5	91	69	Début ébullition
4	64,5	102	69	Sortie séparateur
5	64,5	57	37	Sortie échangeur
6	62	50	7,5	Sortie éjecteur
7	63	48	6	Entrée absorbeur

L'examen du diagramme montre clairement l'intérêt de l'éjecteur : si l'on voulait refroidir la solution pauvre jusqu'à la basse pression (6 mm Hg), il faudrait l'amener à la limite de la cristallisation. La moindre variation du débit de refroidissement à l'absorbeur risquerait d'entraîner un arrêt par cristallisation. Le passage par l'éjecteur permet de s'éloigner de la ligne de cristallisation.

1-5-3 - LE FONCTIONNEMENT A CHARGE PARTIELLE.-

La possibilité qu'offre le cycle à absorption d'adapter rapidement la puissance de la machine à la demande du circuit d'utilisation est un argument de poids pour le choix entre cycles à absorption et à compression. Trois méthodes sont en général utilisées pour modifier la puissance de la machine.

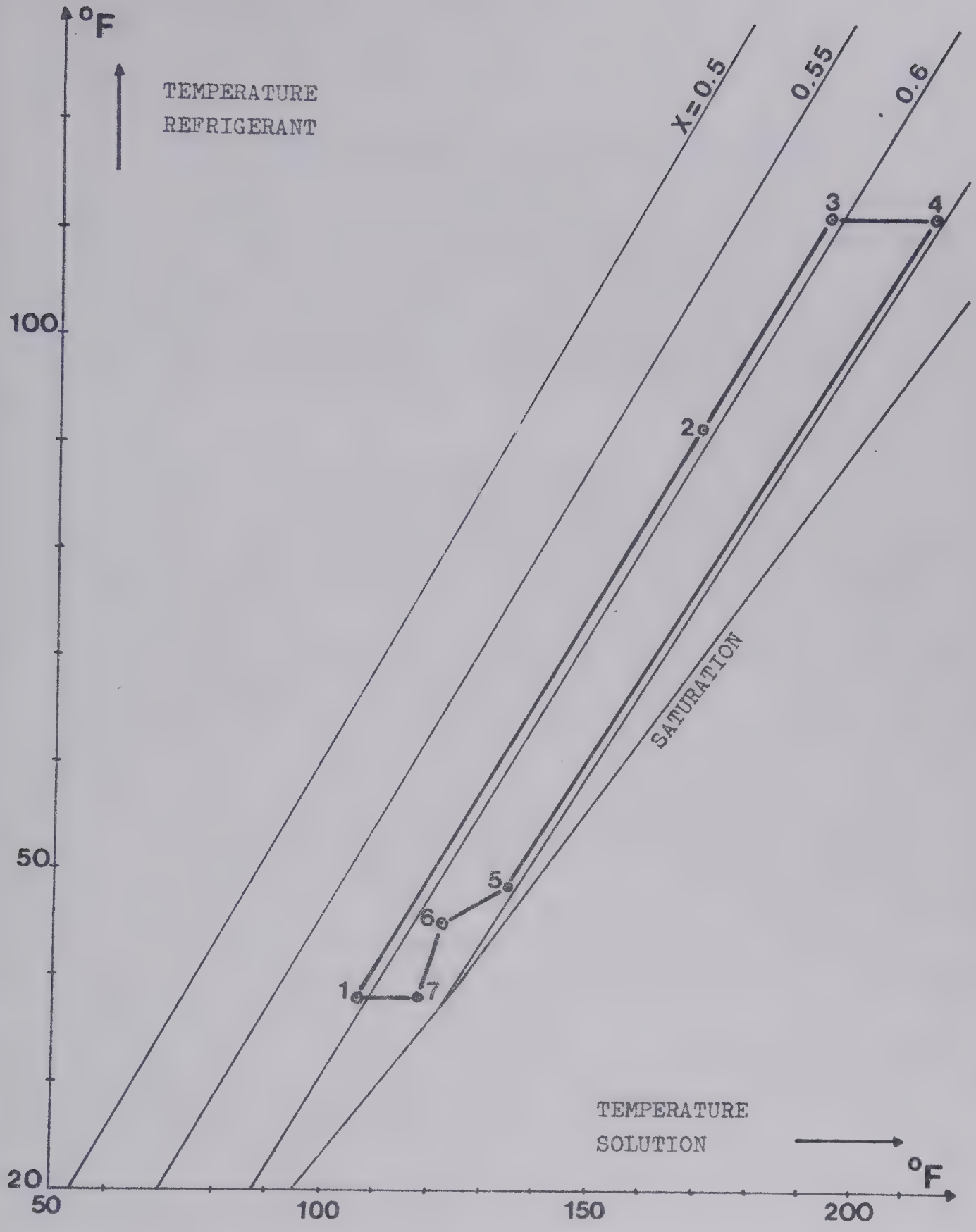


FIGURE 1.9 CYCLE D'ABSORPTION AU BROMURE DE LITHIUM

1-5-3-A - By-pass sur l'eau de refroidissement du condenseur

Une diminution progressive du débit de fluide de refroidissement au condenseur provoque une augmentation de la température de condensation et donc de la pression dans l'enceinte. Ainsi, toutes choses restant égales, la quantité de réfrigérant évaporé au bouilleur diminue et la solution qui retourne à l'absorbeur est plus riche en réfrigérant que d'ordinaire. On réduit ainsi la quantité de vapeur absorbable dans la seconde enceinte, et donc la puissance de la machine.

1-5-3-b - Variation du débit de solution

Dans ce procédé une vanne trois voies réduit le débit de solution envoyée au séparateur. La solution est donc surconcentrée mais elle est mélangée en sortie, par la vanne trois voies, avec la fraction de solution qui avait été by-passée (Fig. 10).

Le mélange résultant est plus riche en réfrigérant que lors du fonctionnement à pleine charge, et la capacité d'absorption diminue.

1-5-3-c - Variation du débit de fluide chauffant au bouilleur

En réduisant le débit de fluide chauffant au bouilleur, on diminue la concentration de la solution pauvre et donc la capacité d'absorption à l'absorbeur.

Ce troisième type de régulation a l'avantage de faire fonctionner la machine avec une solution pauvre dont le titre est plus éloigné des limites imposées par la cristallisation.

L'étude de ces 3 types de régulation d'une machine à bromure de lithium par A. COCCHI montre que le fonctionnement à charge partielle s'effectue sans diminution notable du coefficient de performance[10].

1-5-4 - CORROSION.-

Dans un tel type de machine au bromure de lithium, en général seul le faisceau tubulaire du séparateur est réalisé en cupronickel pour résister à l'attaque du bromure de lithium à haute température.

Les autres faisceaux, réalisés en général en cuivre rouge, seraient attaqués sans la présence d'un inhibiteur de corrosion, le chromate de lithium utilisé depuis longtemps pour son efficacité.

1-5-5 - LES DEVELOPPEMENTS LES PLUS RECENTS.-

Depuis 1973 est commercialisée une machine à absorption au bromure de lithium à deux étages. Cette machine comprend deux séparateurs, le second séparateur étant chauffé par la vapeur issue du premier. Ce système conduit à un meilleur coefficient de performance qui se traduit par les économies suivantes :

- 35 % sur la consommation de vapeur à pleine charge
- 45 % sur la consommation de vapeur à demi-charge.

o

o o

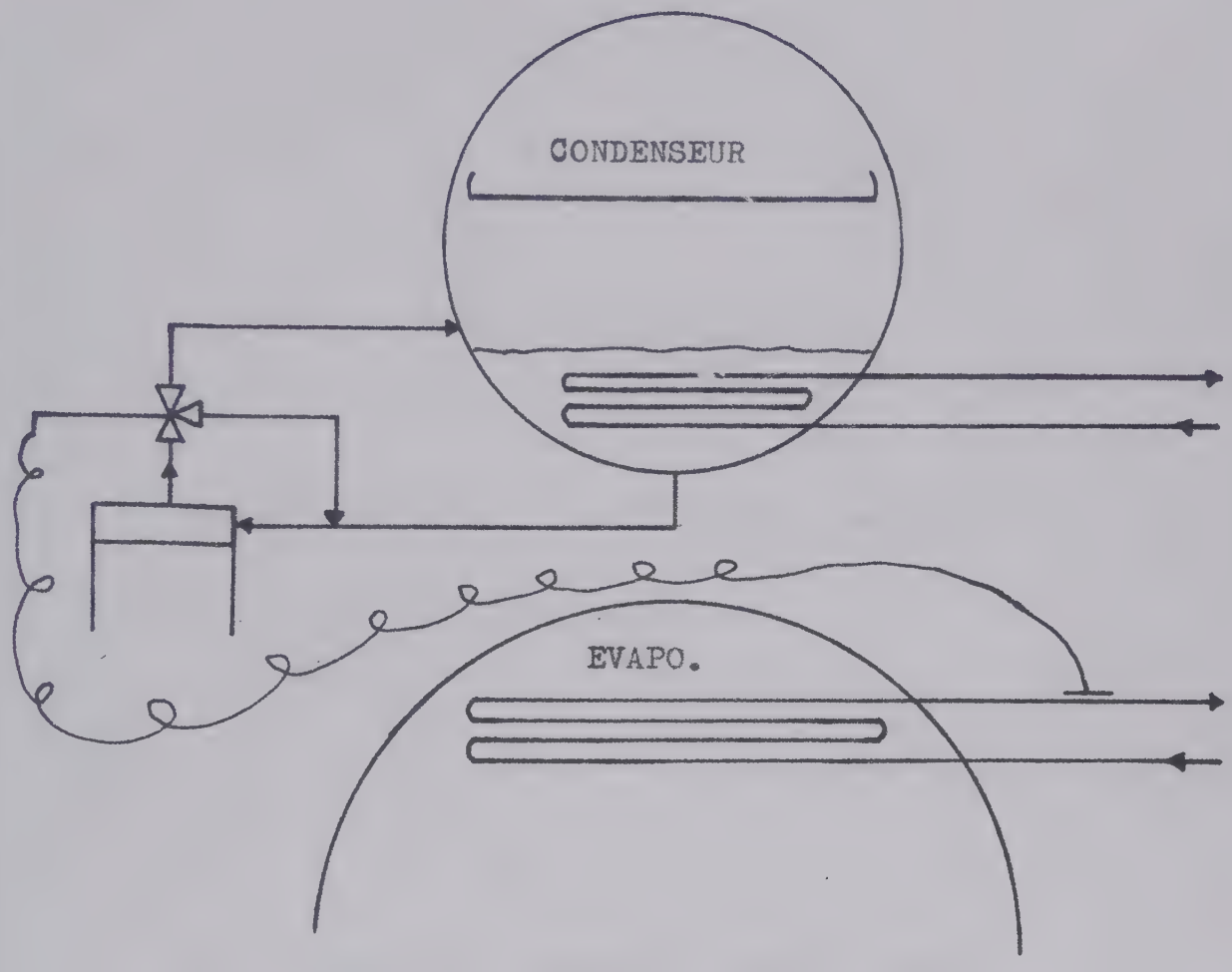


FIG 1.10 VARIATION DU DEBIT DE SOLUTION

- CHAPITRE 2 -

ETUDE THEORIQUE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

2-1 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE THEORIQUE MAXIMUM

2-2 - ANALYSE ENTHALPIQUE DU CYCLE ET COEFFICIENT DE PERFORMANCE

2-3 - EXAMEN RAPIDE DES PERFORMANCES DE DIVERS COUPLES

2-4 - ETUDE SUR CALCULATEUR DES VARIATIONS DU COP

2-5 - ANALYSE ENTROPIQUE D'UN CYCLE AU BROMURE DE LITHIUM

Dans ce chapitre, après avoir établi la limite maximum théorique du coefficient de performance, nous nous sommes attaché à la mise au point d'une relation simple d'estimation de ce coefficient à partir des propriétés du système calorigène - absorbant. Le choix du couple que nous avons utilisé pour l'étude de la colonne d'absorption découle d'un examen rapide des performances de quelques combinaisons.

L'analyse enthalpique du cycle a ensuite été menée de façon plus méthodique sur calculateur. La fin du chapitre, consacrée à l'analyse entropique du cycle, conduit à quelques améliorations possibles de celui-ci.

2-1 - COEFFICIENT DE PERFORMANCE THEORIQUE MAXIMUM.-

Le cycle de la pompe à chaleur à absorption peut, de façon générale, être schématisé par la figure 2-1. Le premier et le second principe de la thermodynamique, appliqués dans le cas de la réversibilité, permettent d'écrire respectivement :

$$Q_F + Q'_I + Q''_I + Q_C = 0 \qquad (2\text{-}1)$$

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q'_I}{T'_I} + \frac{Q''_C}{T''_I} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

D'autre part, ce qui a été exposé pour les cycles trithermes permet de comparer le cycle à absorption à un cycle à compression actionné par un moteur thermique (Fig. 2-2).

L'application du 2ème principe aux circuits I et II se traduit par les relations :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q'_I}{T'_I} = 0 \qquad (2\text{-}3)$$

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q''_I}{T''_I} = 0 \qquad (2\text{-}4)$$

La transmission du travail entre les circuits I et II est supposée s'accomplir avec un rendement égal à 1.

Dans le cas de la pompe à chaleur à absorption, le même débit molaire de calorigène circule dans les boucles I et II. Dans la boucle I, la relation entre travail et chaleur pour un moteur thermique opérant un cycle de CARNOT s'écrit :

$$W_I = - Q_C \quad \frac{T_C - T'_I}{T_C} \qquad (2\text{-}5)$$

En supposant que le fluide calorigène se comporte comme un gaz parfait, nous pouvons exprimer le travail produit par la détente adiabatique :

$$W_I = - \frac{n R \gamma}{(\gamma - 1)} \quad (T_C - T'_I) \qquad (2\text{-}6)$$

Dans la boucle II, le même raisonnement que précédemment conduit à :

$$W_{II} = Q''_I \quad \frac{T''_I - T_F}{T''_I} \qquad (2\text{-}7)$$

par application de la loi des gaz parfaits :

$$W_{II} = + \frac{n R \gamma}{\gamma - 1} \quad (T''_I - T_F) \qquad (2\text{-}8)$$

Le coefficient de performance global pour les deux boucles a pour valeur :

$$COP = - \frac{(Q''_I + Q'_I)}{Q_C}$$

FIG. 2.1

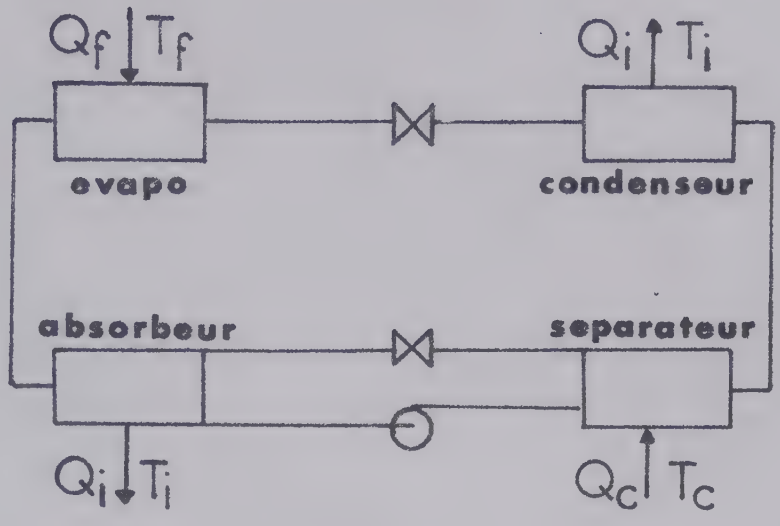
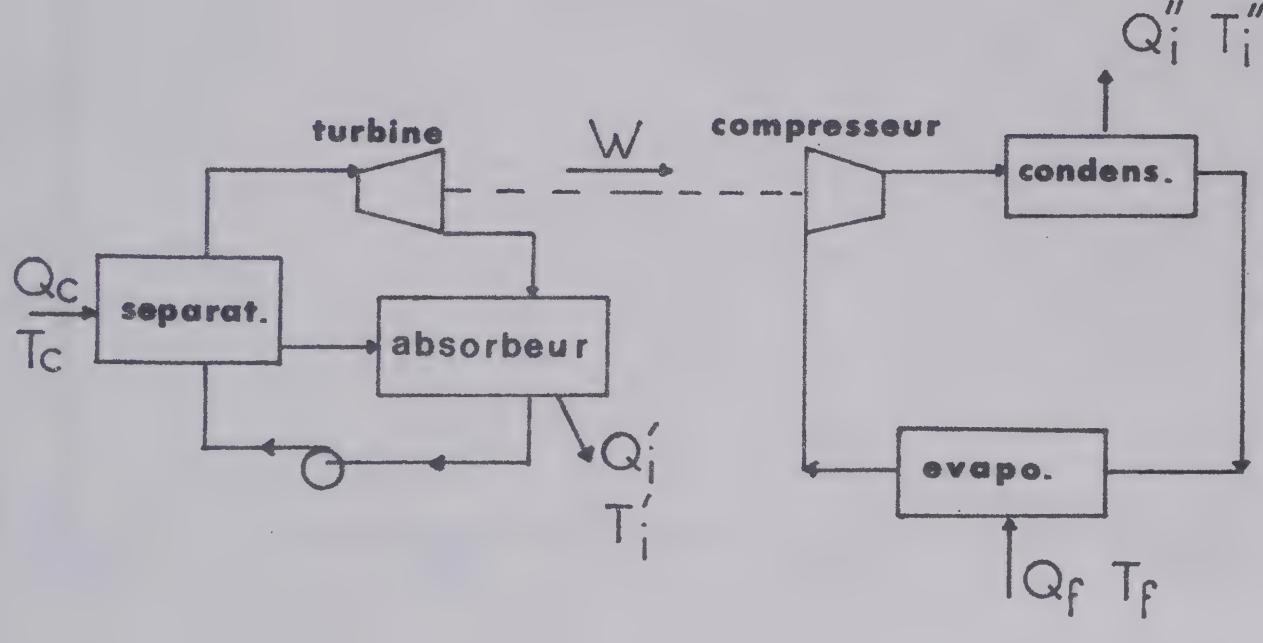

Q_f T_f
Q_i T_i
evapo
condenseur
absorbeur
separateur
Q_i T_i
Q_c T_c

FIG. 2.2


Q_i'' T_i''
turbine
W
compresseur
condens.
Q_c
T_c
separat.
absorbeur
Q_i'
T_i'
evapo.
Q_f T_f

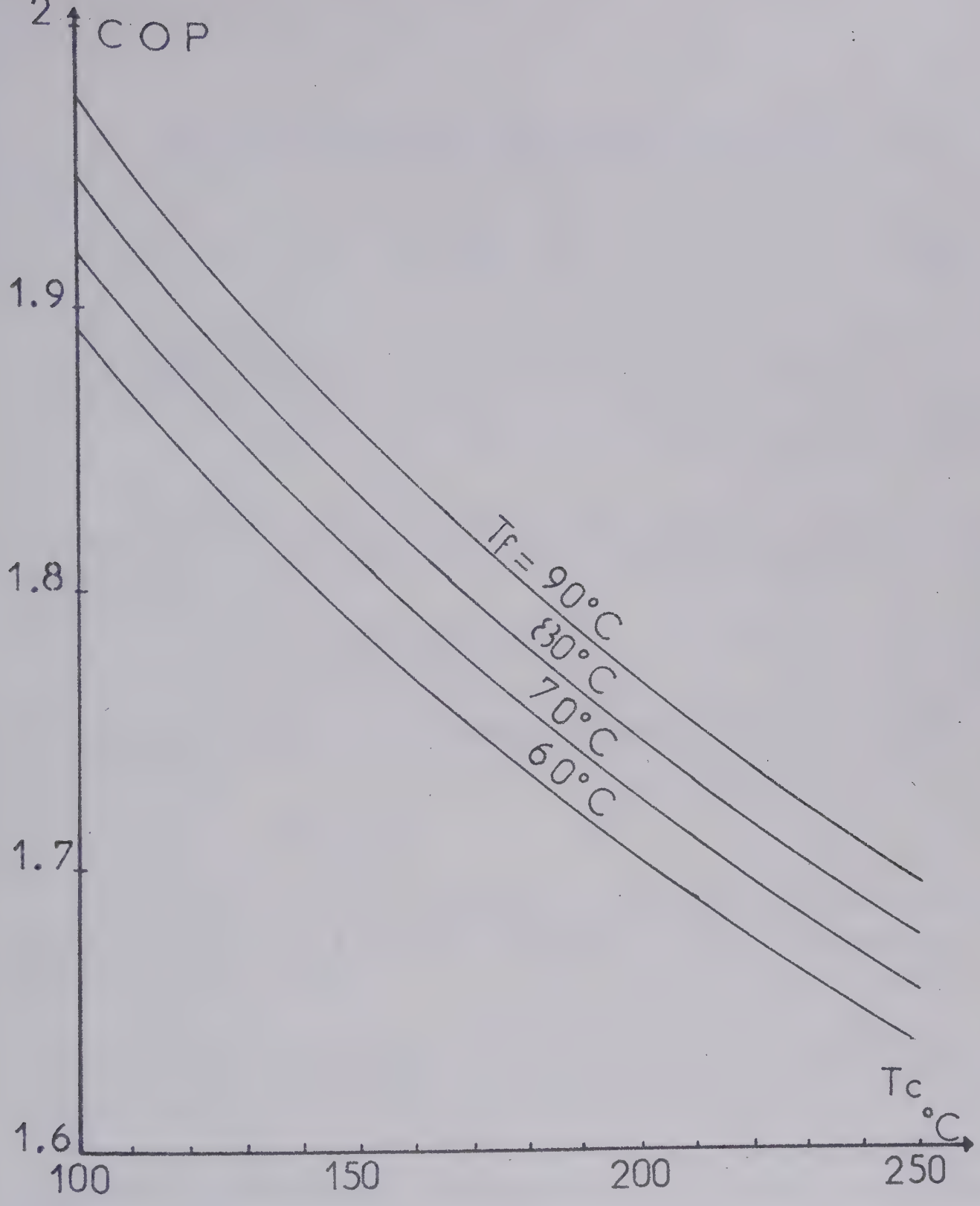


FIG 2.3 Coéfficient de Performance théorique

Des relations (2-1), (2-2), (2-3) et (2-4), on déduit :

$$COP = 1 + \frac{T_C - T'_I}{T''_I - T_F} \cdot \frac{T_F}{T_C} \qquad (2\text{-}9)$$

L'égalité entre les travaux des boucles I et II entraîne :

$$T''_I - T_F = T_C - T'_I \qquad (W_I = - W_{II})$$

Ainsi, dans le cas de la pompe à chaleur à absorption, fonctionnant en échangeant de la chaleur avec 4 sources, le coefficient de performance théorique maximum est :

$$(C.O.P.) = 1 + \frac{T_F}{T_C} \qquad (2\text{-}10)$$

La valeur limite du coefficient de performance est atteinte lorsque T_F tend vers T_C :

$$(COP)_{max} = 2$$

La relation (2-10) est intéressante puisqu'elle montre qu'en théorie, la valeur du coefficient de performance ne dépend que des niveaux de température aux sources froide et chaude.

Cette étude a permis de montrer de façon rigoureuse que la valeur limite du coefficient de performance pour la pompe à chaleur à absorption simple est égale à 2, ainsi que l'avaient prévu BUGAREL et MORA[1].

Nous avons porté sur la figure 2-3 les valeurs théoriques maximales du coefficient de performance pour différentes valeurs des températures des sources froide et chaude.

2-2 - ANALYSE ENTHALPIQUE DU CYCLE ET COEFFICIENT DE PERFORMANCE.-

Toutes les considérations précédentes sur le coefficient de performance sont établies pour un fonctionnement idéal et ne peuvent fournir qu'une valeur théorique maximale du coefficient de performance. A l'exemple de BUGAREL et MORA[1], nous avons dressé les bilans enthalpiques et massiques sur le cycle à absorption afin d'atteindre une valeur approchée du coefficient de performance réel. Cette valeur ne peut en effet qu'être approchée, puisque nous ignorons, par exemple, certaines valeurs telles que les pertes thermiques et les pertes de charge sur les différents appareils du cycle.

2-2-1 - HYPOTHESES DE CALCUL.-

Le manque de données sur les installations existantes fonctionnant en conditionnement d'air ou en réfrigération nous amène à négliger les pertes thermiques et les pertes de charge sur les différents appareils. Ainsi , les détentes sur le fluide calorigène et la solution pauvre seront considerées comme isenthalpes. Les hypothèses suivantes vont toutes dans le sens de la récupération de calories au niveau le plus élevé possible :

- Il n'y a pas surchauffe du calorigène dans l'évaporateur. En effet, il est préférable de vaporiser le calorigène à une température supérieure, ce qui a pour conséquence d'augmenter la pression dans l'absorbeur et donc d'élever les températures d'ébullition des solutions pauvre et riche. La récupération de calories se fait donc à un niveau plus élevé.

- Il n'y a pas sous-refroidissement du calorigène liquide dans le condenseur : la majeure partie des calories évacuées au condenseur provient de la chaleur latente de vaporisation du calorigène, un sous-refroidissement correspond à un gain énergétique faible et à une augmentation des dimensions du condenseur. Toutefois, il peut permettre d'éviter la vaporisation partielle lors de la détente et d'augmenter ainsi le COP.

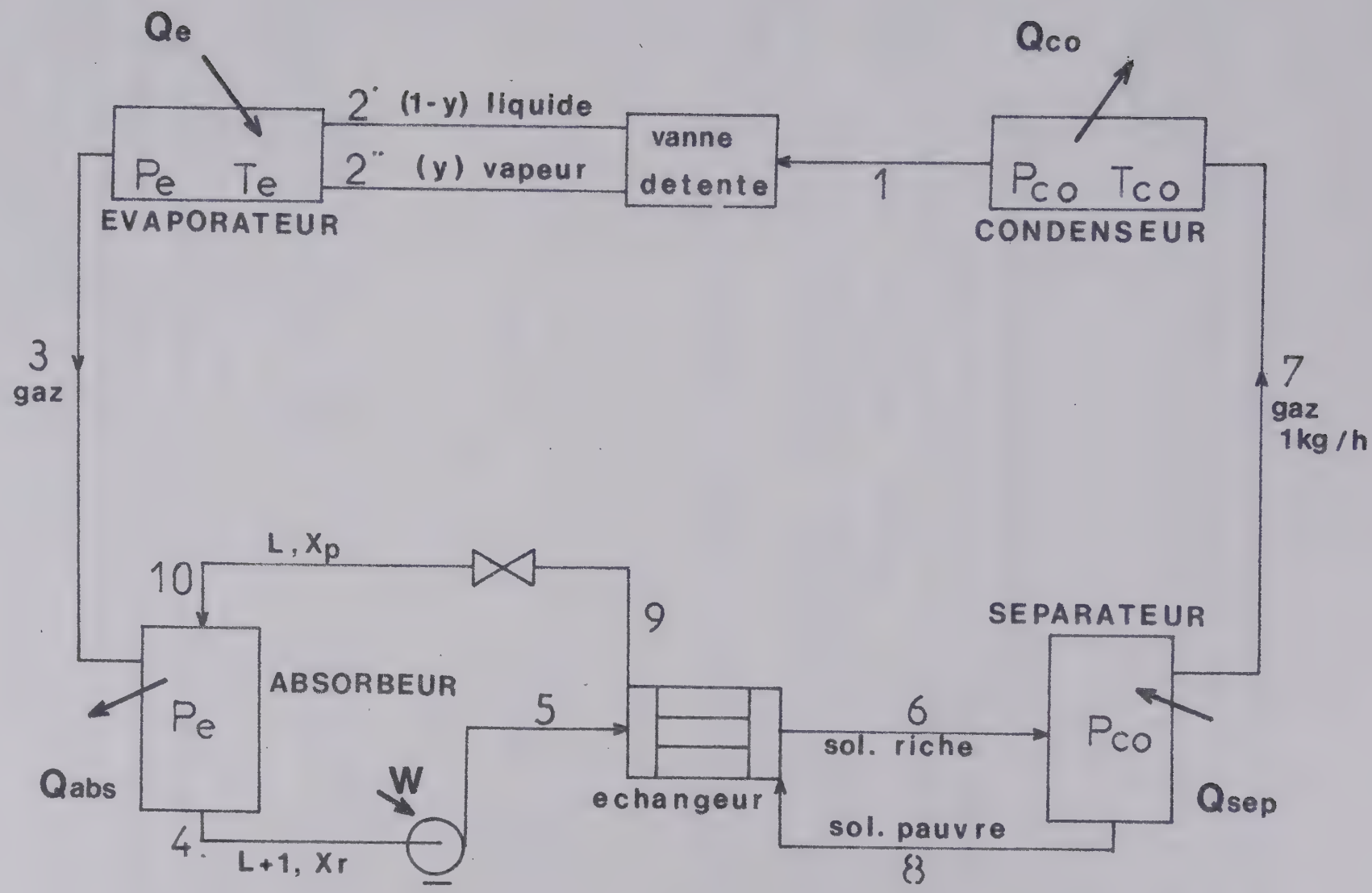


FIG 2-4 ANALYSE ENTHALPIQUE

- La solution riche sort bouillante de l'absorbeur : un refroidissement de cette solution se traduirait à la fois par une diminution de la température de récupération et par une augmentation de la quantité de chaleur à fournir au séparateur.

2-2-2 - BILANS THERMIQUES ET COEFFICIENT DE PERFORMANCE.-

La base des bilans est l'unité de masse du fluide calorigène circulant dans la partie condenseur-évaporateur. Le débit L de solution pauvre est donc ramené à l'unité de masse de fluide calorigène.

Le tableau 2-1 rassemble l'essentiel des démarches qui conduisent au calcul du coefficient de performance et la nomenclature, utilisée pour ces bilans (Fig. 2-4).

Nous obtenons l'expression suivante du coefficient de performance :

$$C.O.P. = 1 + \frac{\Lambda_{TE} - \int_{TE}^{T_{CO}} Cp_L \, dT}{\Lambda_{T_{CO}} + L \int_{T_4}^{T_{10}} Cp_S \, dT + \int_{T_4}^{T_{CO}} Cp_L \, dT + \int_{T_{CO}}^{T_7} Cp_V dT + \Delta q_{T_4}} \qquad (2\text{-}11)$$

Cette expression est utilisable pour les couples dont un seul constituant est volatil, tels les couples formés par un calorigène et un sel en solution dans ce calorigène (eau - bromure de lithium par exemple).

Daas le cas d'un couple où les deux constituants sont volatils, il importe pour purifier la phase vapeur de remplacer le séparateur par une colonne de rectification et le condenseur doit alors assurer un reflux R pour améliorer la séparation calorigène - absorbant. Le coefficient de performance est dans ce cas calculable au moyen de la relation :

TABLEAU 2-1

- Bilan matière sur l'absorbeur (circuit 3-4-10)

$$1 + L\,X_p = (L + 1)\,X_R \Longrightarrow L = \frac{1 - X_R}{1 - X_p}$$

- Bilans thermiques

.Condenseur

$$Q_{CO} = H_7 - h_1$$

.Evaporateur

$$Q_5 = H_3 - h_1$$

.Absorbeur (circuit 3-4-10)

$$Q_A = H_3 + L h_{10}^{S} - (L+1)\,h_4^{S} = (H_3 - H_7) + H_7 + L h_{10}^{S} - (L+1)\,h_4^{S}$$

.Séparateur (circuit 7-4-10)

$$Q_b + W = H_7 + L\,h_{10}^{S} - (L + 1)\,h_4^{S}$$

Coefficient de performance :

$$C.O.P. = \frac{Q_A + Q_{CO}}{Q_b + W}$$

$$C.O.P. = 1 + \frac{H_3 - h_1}{H_7 + L\,h_{10}^{S} - (L + 1)\,h_4^{S}}$$

Nomenclature

H_i, h_i : Enthalpie du calorigène vapeur et liquide au point i, kcal/kg

h_i^S : Enthalpie de la solution au point i, kcal/kg

Λ_{T_i} : Chaleur latente de vaporisation du calorigène pur à la température T_i kcal/kg

Cp_L, Cp_V : Chaleurs spécifiques du calorigène pur liquide et vapeur, kcal/kg °C

C_p^S : Chaleur spécifique de la solution pauvre, kcal/kg °C

Δq_{T4} : Chaleur de dilution de L kg de solution de titre x_p à (L + 1) kg de solution de titre x_R à la température T4, kcal

TABLEAU 2-1 (suite)

Evaluation des termes intervenant dans l'expression du rendement

Nous avons supposé négligeable l'influence de la pression sur les chaleurs spécifiques des phases liquides. Ainsi :

$$H_3 - h_1 = \Lambda_{TE} - \int_{TE}^{T_{CO}} Cp_L \, dT$$

$$H_7 = \int_{T_{REF}}^{T_{CO}} Cp_L dT + \Lambda_{TCO} + \int_{TCO}^{T_7} Cp_V dT$$

où T_{REF} dépend de l'état de référence choisi pour le calorigène.

$$Lh_{10}^{S} - (L+1)\, h_4^{S} = L \int_{T_4}^{T_{10}} Cp^{S} dT + \Delta q_{T_4} - \int_{T_{REF}}^{T_4} Cp_L dT$$

D'où :

$$H_7 + L\, h_{10}^{S} - (L+1) h_4^{S} = \Lambda_{T_{CO}} + \int_{T_4}^{T_{CO}} Cp_L dT + L \int_{T_4}^{T_{10}} Cp^{S} dT + \int_{T_{CO}}^{T_7} Cp_V dT + \Delta q_{T_4}$$

Ainsi :

$$C.O.P. = 1 + \frac{\Lambda_{TE} - \int_{TE}^{T_{CO}} Cp_L dT}{\Lambda_{T_{CO}} + L\, Cp_S\, (T_{10} - T_4) + \Delta q_{T_4} + \int_{T_4}^{T_{CO}} Cp\, dT + \int_{T_{CO}}^{T_7} Cp_V dT}$$

Le détail du calcul des différentes enthalpies figure en annexe (A-2-1).

$$C.O.P = 1 + \frac{\Lambda_{TE} - \int_{TE}^{T_{CO}} Cp_L dT}{(R+1)\Lambda_{T_{CO}} + L \int_{T_4}^{T_{10}} Cp_S dT + \int_{T_4}^{T_{CO}} Cp_L dT + \Delta q_{T_4}} \qquad (2\text{-}12)$$

Au dénominateur de cette relation, le terme de plus grande valeur est la chaleur latente de vaporisation du calorigène. La relation (2-12) permet donc de comprendre immédiatement l'influence néfaste du reflux sur le coefficient de performance.

Pour mieux illustrer l'importance de certains paramètres, nous avons effectué quelques calculs de coefficients de performance en utilisant l'eau et le méthanol comme fluides calorigènes (Annexe A-2-2). Dans ces calculs, nous avons supposé que le reflux de séparation n'était pas nécessaire ($R = 0$) et que la chaleur de dilution était négligeable ($\Delta q_{T_4} = 0$).

L'ensemble des résultats, portés graphiquement sur la figure (2-5), confirme la validité des critères de choix établis pour les mélanges utilisés en réfrigération :

- La chaleur latente de vaporisation du fluide calorigène doit être élevée. Ceci pour deux raisons principales :

.Une valeur élevée de la chaleur latente permet de travailler avec des débits faibles de fluide calorigène.

.L'influence du terme $L\, C_{p_S} (T_{10} - T_4)$ est moins grande.

- L'enrichissement de la solution pauvre doit être le plus grand possible afin de minimiser le débit L de cette solution.

- Un soin important doit être apporté à la technologie de l'échangeur thermique solution riche - solution pauvre puisque l'influence de l'écart $(T_{10} - T_4)$ est identique à celle du débit de solution pauvre.

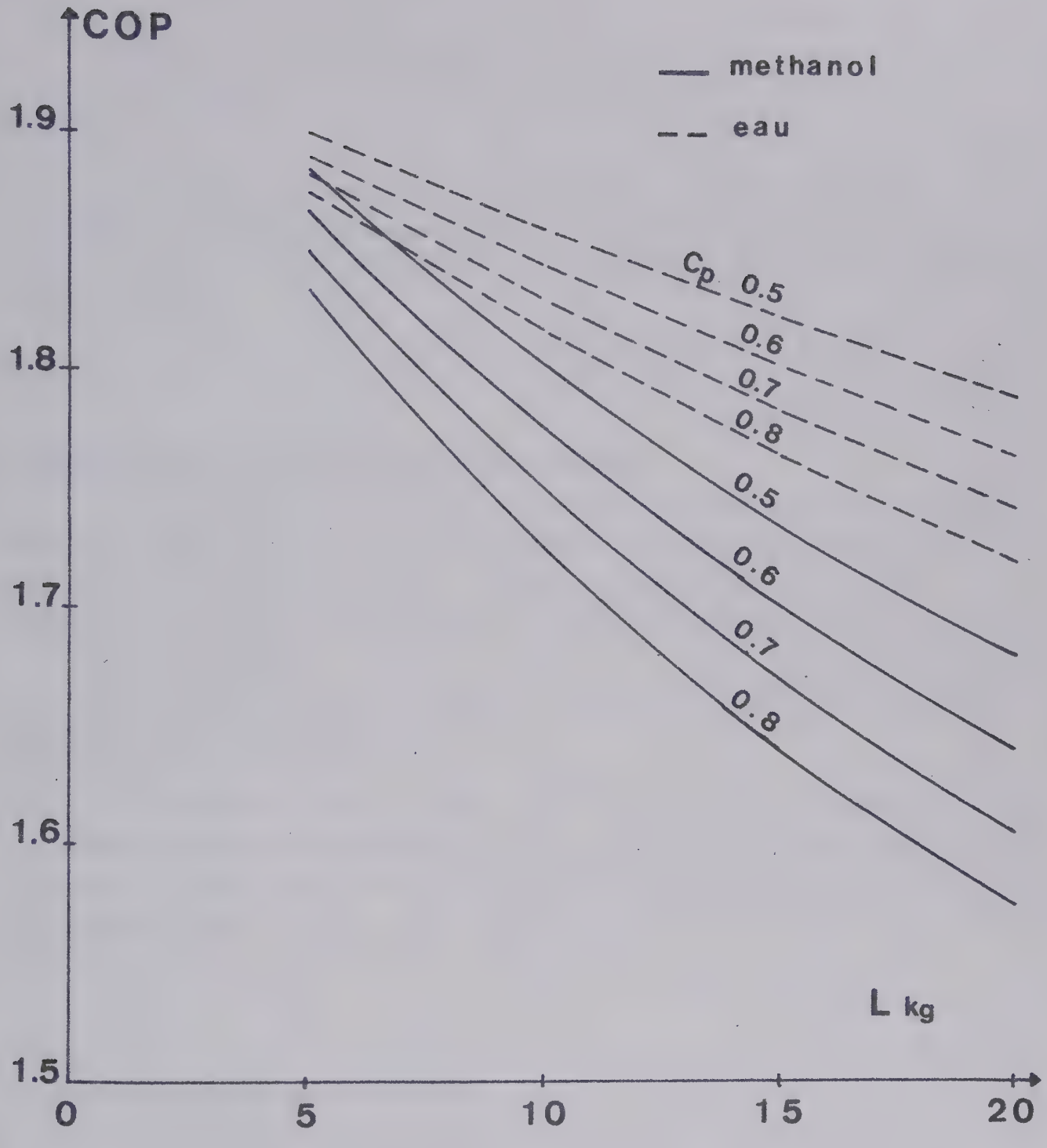


FIG 2.5 variations du Coefficient de Performance en fonction du débit de solution pauvre L et de la chaleur specifique de la solution ..

- Les chaleurs spécifiques du fluide calorigène et de la solution doivent être faibles.

En définitive, les critères de choix d'un système calorigène - absorbant sont les mêmes que ceux établis en réfrigération. Il faut toutefois ajouter à ceux-ci la nécessité pour le fluide calorigène d'avoir des propriétés critiques élevées.

2-3 - EXAMEN RAPIDE DES PERFORMANCES DE DIVERS COUPLES.-

Le choix définitif du couple que nous allions utiliser sur l'installation pilote nous a évidemment imposé un examen rapide des performances des différentes combinaisons calorigène - absorbant. Le très grand nombre de combinaisons à examiner nous a amené à ne considérer que les solutions binaires.

Par performances nous avons entendu à la fois la valeur du coefficient de performance et les niveaux de température que ces différents couples permettaient d'obtenir en récupération.

L'expression (2-11) ne tenant pas compte des pertes thermiques possibles sur l'installation, nous avons fixé une valeur minimale du coefficient de performance égale à 1,5. Pour être retenu, un couple doit permettre d'atteindre un niveau de récupération égal à 120°C, soit 130°C dans les appareils (condenseur et absorbeur), avec un coefficient de performance supérieur à 1,5.

2-3-1 - CHOIX DU FLUIDE CALORIGENE.-

Deux critères principaux ont été retenus pour le choix du fluide calorigène : les pressions opératoires imposées par les températures à l'évaporateur et au condenseur doivent rester proches de la pression atmosphérique et la chaleur latente de vaporisation doit être élevée.

La température à l'évaporateur étant comprise entre 60 et 80°C et la température au condenseur devant être supérieure à 120°C, nous avons dressé (Tableau 2-3), la liste des corps les plus courants dont les tensions de vapeur et les propriétés critiques semblaient convenir sur ce domaine de température.

L'examen des chaleurs latentes de vaporisation nous a ensuite conduit à ne retenir que trois d'entre eux comme agents calorigènes possibles : l'eau, le méthanol et l'éthanol.

Il est alors évident que des critères de sécurité et de faible coût du produit imposent l'eau comme agent calorigène. Nous avons toutefois évalué les performances d'une pompe utilisant le méthanol comme agent calorigène.

2-3-2 - CHOIX DE L'ABSORBANT.-

Comme absorbant, nous avions envisagé différents liquides organiques dont les points d'ébullition étaient largement supérieurs à ceux des agents calorigènes retenus. Les combinaisons formées par l'eau, le méthanol, l'éthanol avec ces liquides tels les glycols ou les polyalcoolamines présentent un inconvénient majeur : il est nécessaire d'assurer un reflux de séparation pour obtenir une vapeur pure.

Les calculs que nous avons effectués pour le couple méthanol - monoéthylène glycol montrent de façon nette l'influence néfaste d'une telle séparation sur le coefficient de performance.

La nécessité d'obtenir une séparation facile de la solution riche par simple chauffage nous a alors orienté vers les solutions salines (calorigène + sel). Ces solutions offrent deux avantages principaux :

- Les sels présents dans ces solutions ne sont pas volatils.

- De nombreuses solutions salines présentent une déviation négative par rapport à la loi de RAOULT.

FIG 2.6 chaleurs intégrales de solution (25°C)

TABLEAU 2-3

Tensions de vapeur[32]

Composé	Pressions					T_c (°C)
	200 mm Hg	400 mm Hg	760 mm Hg	5b	10b	
Acétonitrile	43,7°C	62,5°C	81,8°C			
Benzène	42,2°C	60,6°C	80,1°C	142,5°C	178,8°C	290,5
Iso butylamine	32°C	50,7°C	68,6°C			
Tétrachlorométhane	38,3°C	57,8°C	76,7°C			283
Cyclohexane	42°C	60,8°C	80,7°C	146,4°C	184°C	279,9
Diéthyl sulfide	51,3°C	69,7°C	88°C	153,8°C		283,8
Ethanol	48,4°C	63,5°C	78,4°C	126°C	151,8°C	243,5
1,2 dichloréthane	45,7°C	64°C	83,7°C	147,8°C	183,5°C	288,4
Méthacrylonitrile	50°C	70,3°C	90,3°C			
Méthanol	34,8°C	49,9°C	64,7°C	112,5°C	138°C	240
Méthylcyclopentane	34°C	52,3°C	71,8°C			
Méthylpentanes	24-26	41-44	60-63			
2-propanol	53°C	67,8°C	82,5°C	130,2°C	155,7°C	235
Iso-propylformate	33,6°C	50,5°C	68°C			
Eau	66,5°C	82,9°C	100°C	152,4°C	180,5°C	374,2°C

L'inconvénient majeur de ces solutions est évidemment la cristallisation possible dans le domaine de température où doit fonctionner la pompe à chaleur.

La figure 2-6 représente les chaleurs intégrales de solution à 25°C dans l'eau des principaux composés formant une solution à déviation négative par rapport à la loi de RAOULT.

La possibilité d'utiliser l'une ou plusieurs de ces solutions dans une pompe à chaleur à absorption dépend alors uniquement du diagramme de solubilité de ces sels dans l'eau ou l'alcool choisi comme fluide calorigène et des tensions de vapeur au-dessus des solutions. L'ensemble de ces propriétés pour un couple peut être représenté sur un diagramme analogue à celui de la figure 2-7.

Nous n'utilisons pas ici le diagramme de OLDHAM, mais une représentation assez semblable des courbes d'équilibre des différentes solutions. Dans ce type de diagramme, les températures d'ébullition des solutions (°C) sont portées sur l'axe des ordonnées et les températures d'ébullition du calorigène pur sur l'axe des abscisses. La courbe représentative des points d'ébullition d'une solution de titre constant est à peu de chose près une droite (Droite de DUHRING).

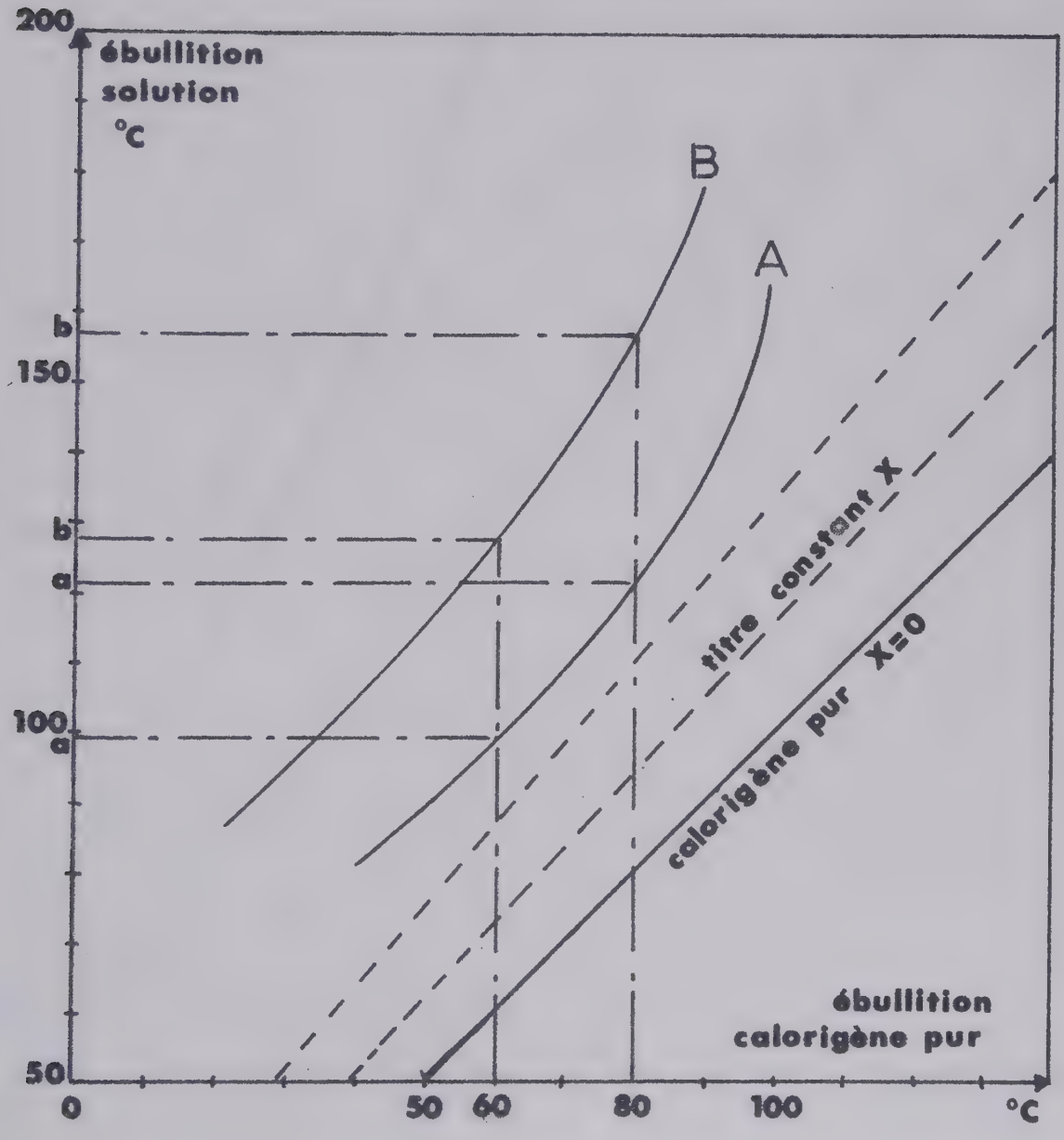
La température maximum de récupération des calories à l'absorbeur est fixée par la température d'ébullition de la solution pauvre à la pression fixée par la température d'évaporation du fluide calorigène pur (T_E).

L'intersection de l'isotherme d'évaporation du calorigène pur et de la courbe de cristallisation fournit le titre maximum en sel de la solution pauvre et son point d'ébullition.

Ainsi, pour un couple dont la courbe de cristallisation serait située en (A), une température à l'évaporateur T_E comprise entre 60°C et 80°C n'autorise pas une température à l'absorbeur supérieure à 130°C (soit une température de récupération supérieure à 115 - 120°C). La performance d'un tel couple est jugée insuffisante.

Par contre, une courbe de cristallisation analogue à la courbe (B) autorise, pour une même température d'évaporation du calorigène pur ($60°C \leqslant T_E \leqslant 80°C$), une température à l'absorbeur donc une température de revalorisation plus élevée.

FIG 2.7 droites de DUHRING



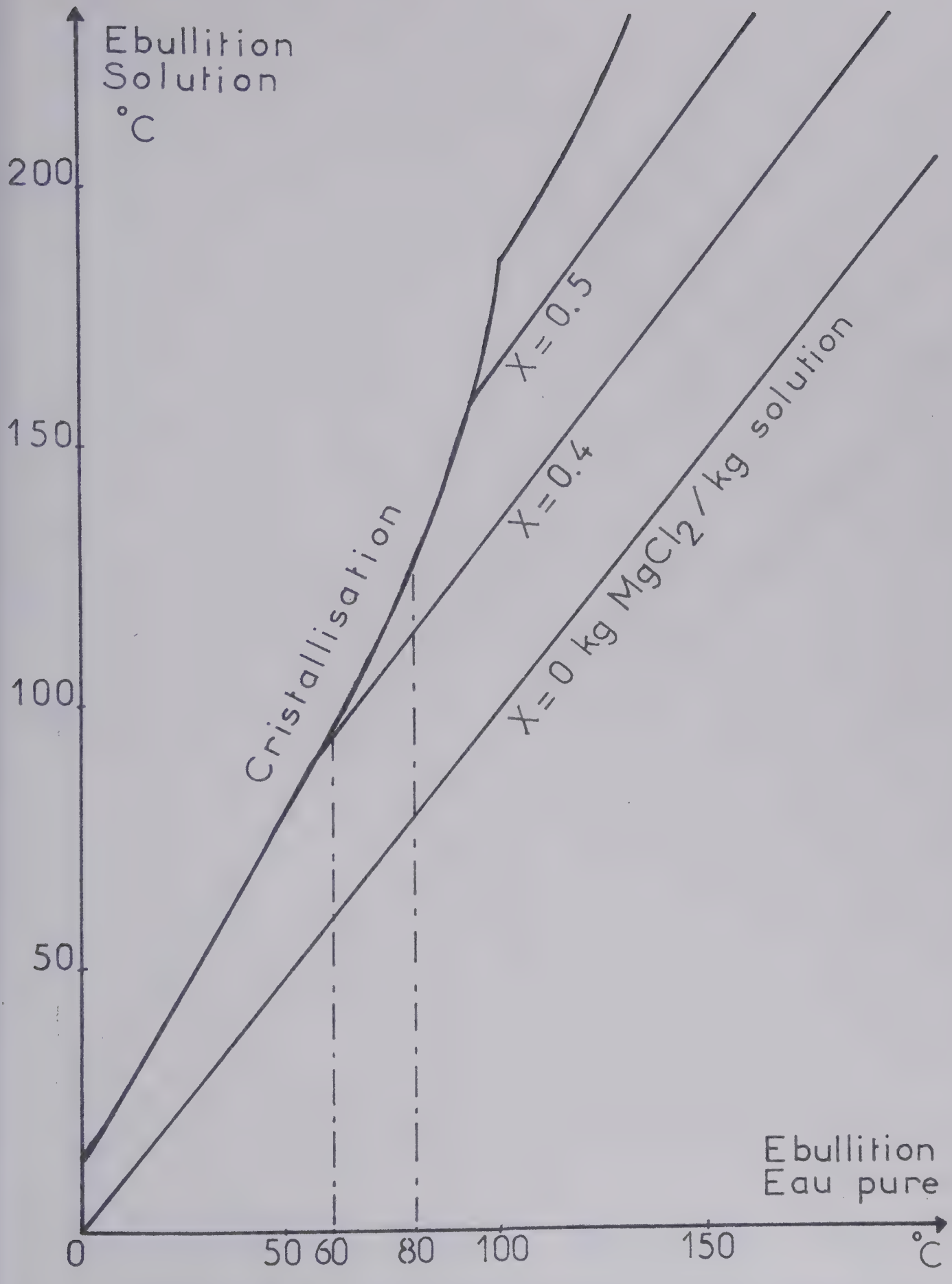


FIG. 2.8 COUPLE $H_2O - MgCl_2$

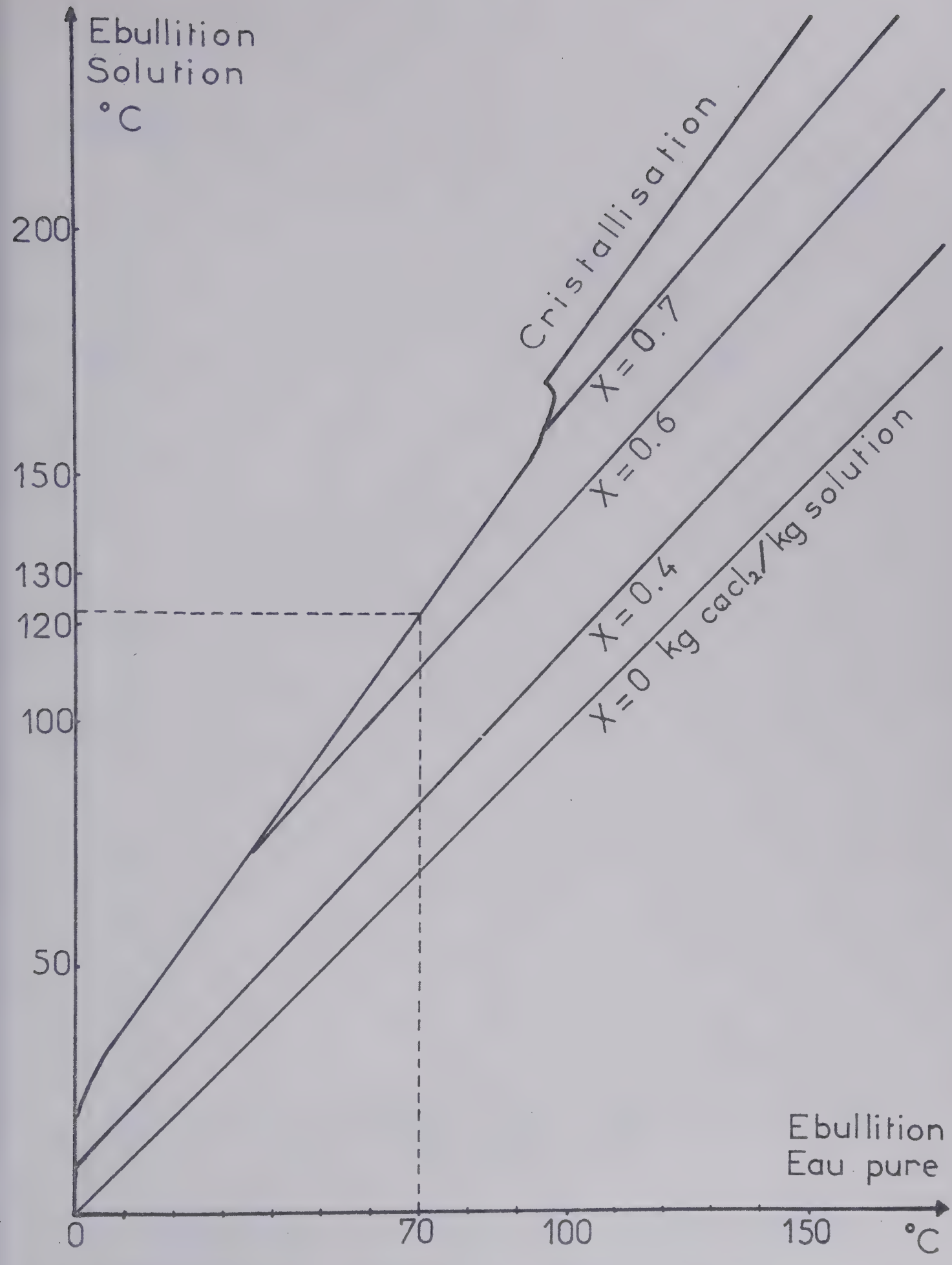


FIG. 2.9 COUPLE H_2O - $CaCl_2$

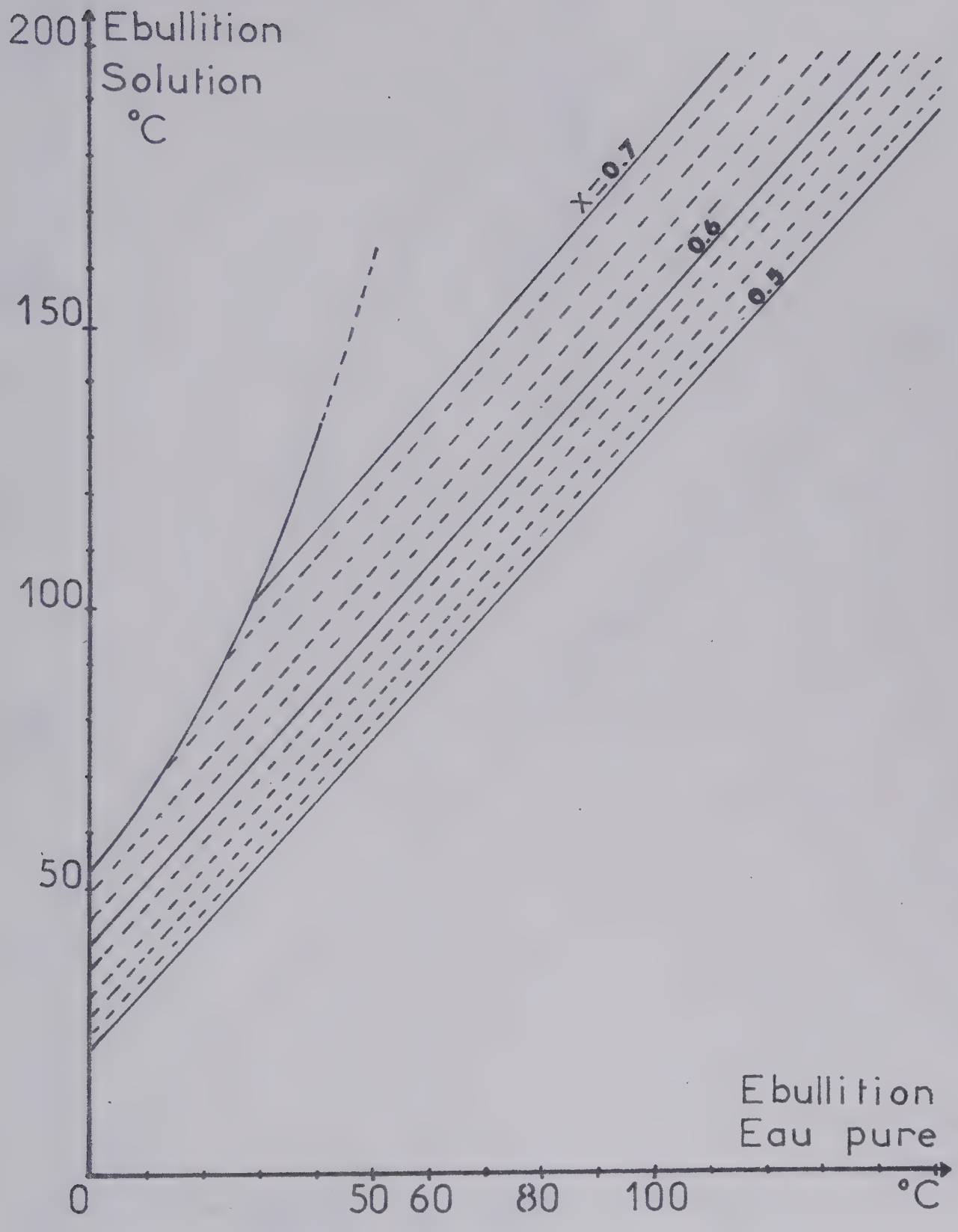


FIG 2.10 COUPLE H_2O - LiBr

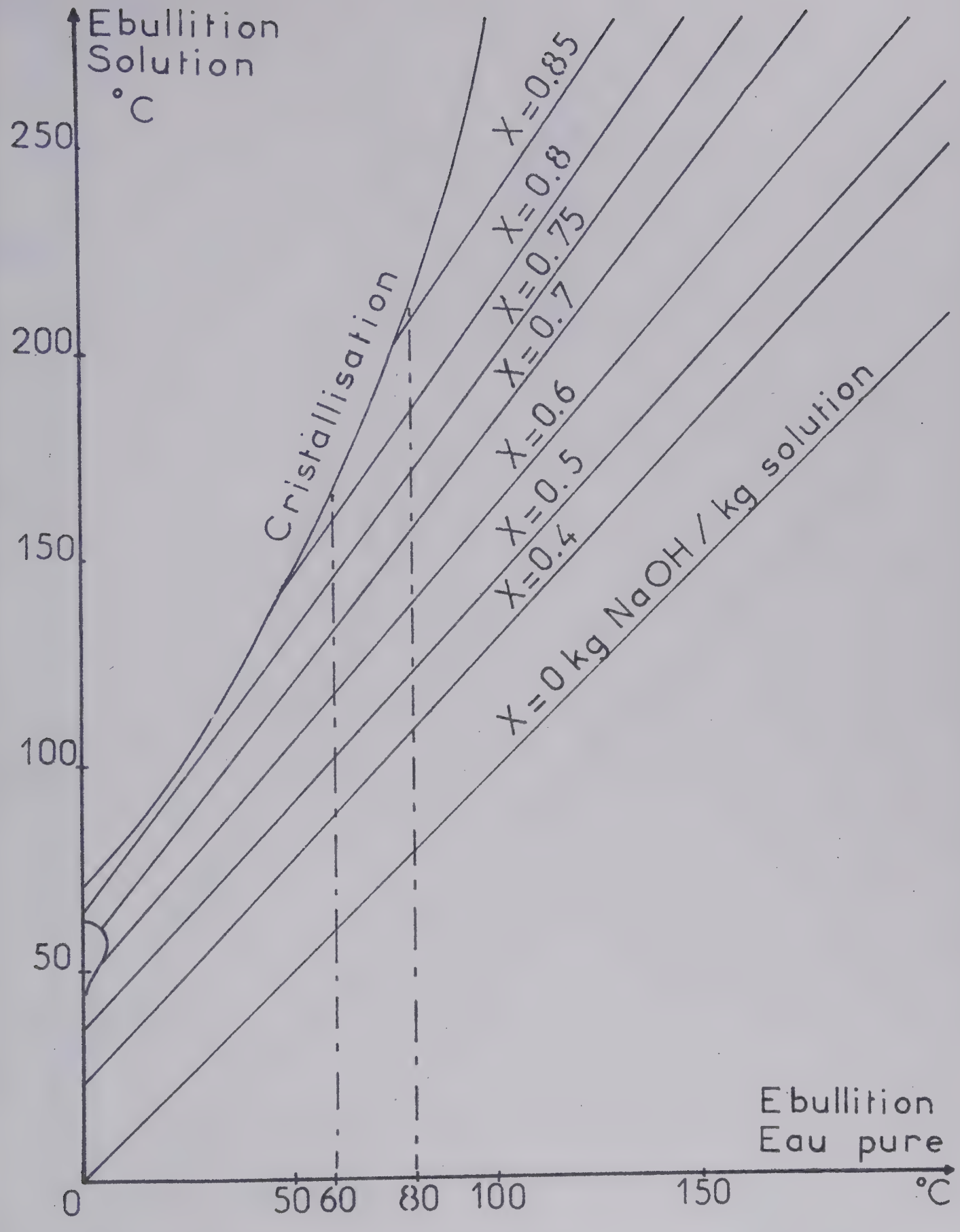


FIG 2.11 COUPLE H_2O - NaOH

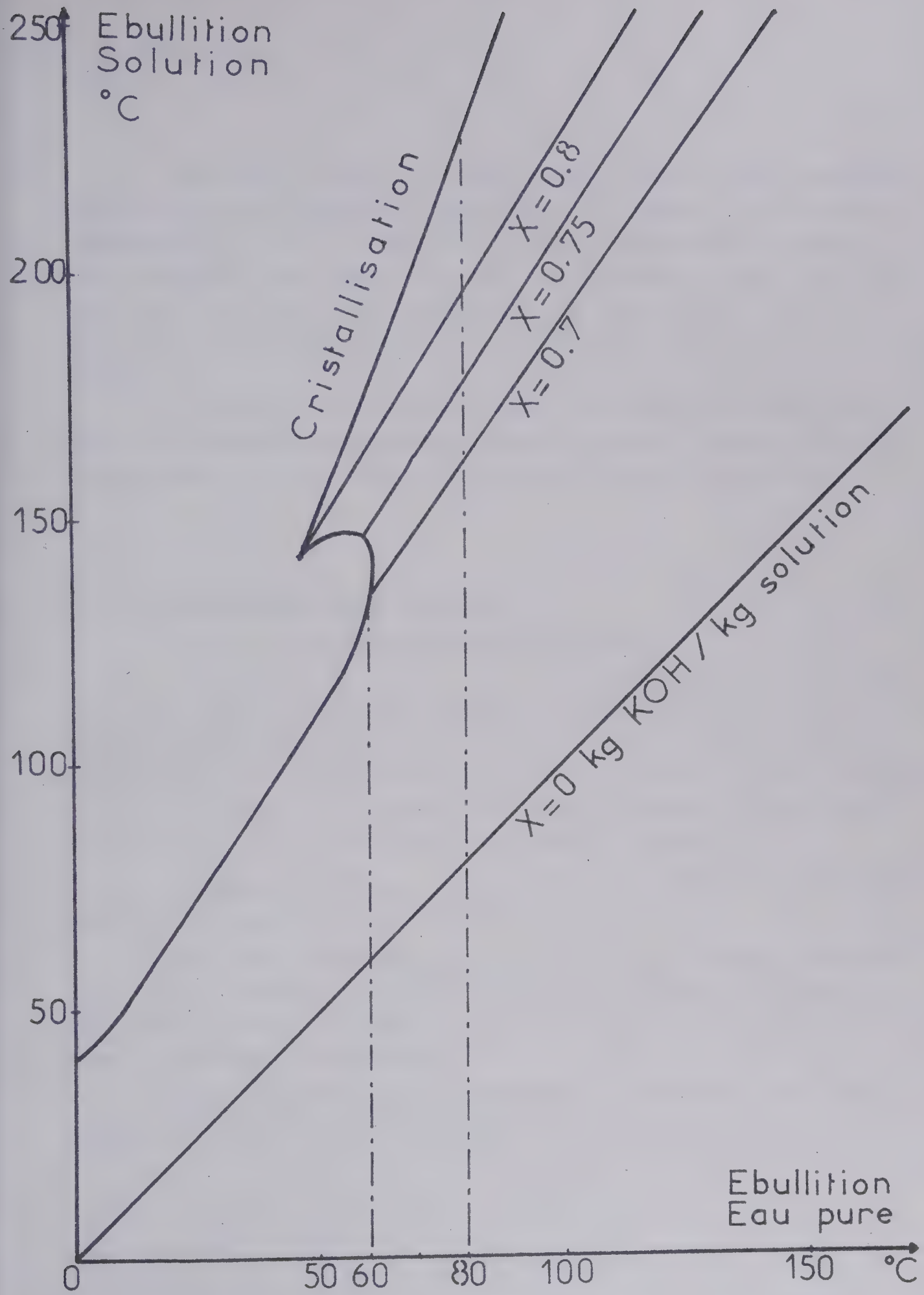


FIG 2.12 - COUPLE H_2O - KOH

Par exemple, l'examen des figures (2-8) et (2-9) concernant respectivement les couples eau - chlorure de magnésium et eau - chlorure de calcium amène immédiatement à rejeter ces couples car le niveau de température à l'absorbeur serait insuffisant. Par contre, les couples eau - bromure de lithium (Fig. 2-10), eau - soude (Fig. 2-11), eau - potasse (Fig. 2-12) autorisent des températures plus élevées à l'absorbeur et peuvent être utilisés dans une pompe à chaleur à absorption.

Le choix entre les solutions salines utilisables dans le cycle est alors fait en fonction de différents critères tels que les viscosités, les chaleurs spécifiques, la stabilité thermique et les problèmes de corrosion.

2-3-3 - LES DIFFERENTS COUPLES ENVISAGES.-

2-3-3-1 - Le couple méthanol - éthylène glycol

Ce couple paraît, a priori, former un système calorigène - absorbant susceptible de convenir à la pompe à chaleur à absorption. En effet, outre la chaleur latente de vaporisation élevée du méthanol, l'écart entre les points normaux d'ébullition de ces deux liquides (Méthanol : 64,7°C ; Glycol : 197,4°C) et leurs volatilités très différentes (Fig. A-2-1), l'absence de cristallisation et de corrosion sont des propriétés intéressantes de ce couple.

Cependant la séparation de ce mélange ne peut s'effectuer à l'aide d'un simple bouilleur mais nécessite plusieurs plateaux et un reflux.

Nous avons toutefois calculé le coefficient de performance correspondant à ce système et étudié ses variations en fonction de plusieurs paramètres tels que le débit L de solution pauvre, la valeur du taux de reflux R et les températures à l'absorbeur et au condenseur.

Dans les différents cas, le coefficient de performance a été calculé à l'aide de l'expression (2-12) simplifiée :

$$COP = 1 + \frac{\Lambda_{T_E} - \int_{T_E}^{TCO} Cp_L \, dT}{(R + 1)\,\Lambda_{TCO} + L\,Cp_S\,(T_{10} - T_4) + Cp_L\,(T_{CO} - T_4)} \qquad (2\text{-}13)$$

car nous avons négligé la chaleur de dilution de la solution.

L'hypothèse a été faite que la phase vapeur est constituée de méthanol pur (titre $\geqslant$ 99,5 % molaire en méthanol). Dans ces différents calculs, nous avons maintenu constant l'écart de température entre les courants liquides à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur :

$$\Delta T = T_{10} - T_4 = 10°C$$

La détermination du reflux minimum nécessaire à la séparation montre qu'il faut utiliser un reflux non négligeable qui grève lourdement le coefficient de performance.

Le COP semble varier rapidement avec le taux de reflux et le débit de solution pauvre (Fig. 2-13-a). Par contre, les niveaux de température au condenseur et à l'absorbeur (T_4) ne semblent pas influencer sensiblement la valeur du COP (Fig. 2-13-b).

L'ensemble des résultats (Annexe A-2-3) montre que le couple méthanol-éthylène glycol n'est pas assez performant.

2-3-3-2 - Couple eau - éthylène glycol

Ce couple présente les mêmes avantages et le même inconvénient que le couple précédent : la séparation nécessite un reflux.

Nous présentons quelques valeurs de coefficient de performance pour ce couple dans le but de montrer l'influence majeure de la chaleur latente de vaporisation du calorigène sur ce coefficient.

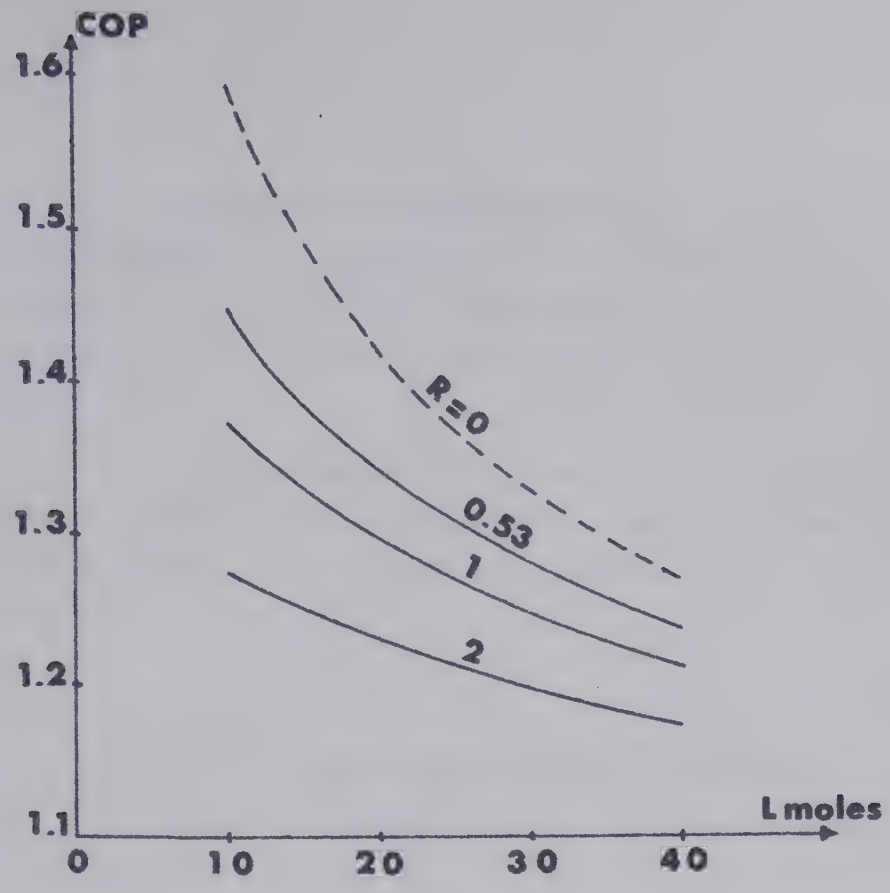


FIG. 2.13a

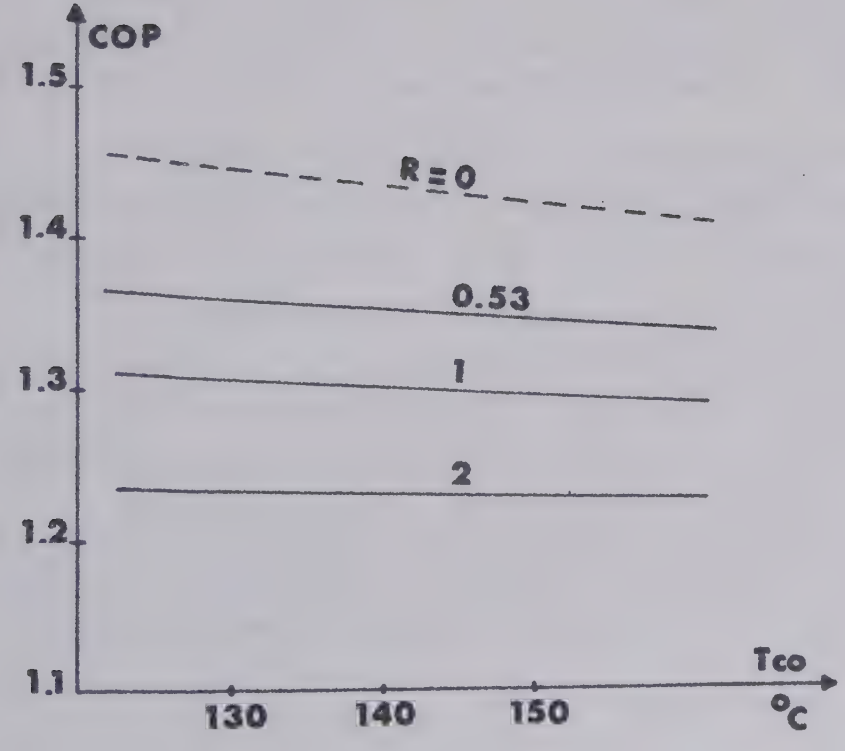


FIG. 2.13b

Les conditions opératoires étant les mêmes que pour le couple méthanol-glycol, les coefficients de performance du couple eau-glycol sont supérieurs à ceux déterminés précédemment (Annexe A-2-3). Ils ne permettent cependant pas une éventuelle utilisation de ce couple dans le cadre de notre étude.

Il faut noter que l'utilisation de la relation (1-8) proposée par BUGAREL et MORA[1] pour une estimation rapide du coefficient de performance conduit à des résultats légèrement plus élevés que ceux obtenus par la relation (2-13).

2-3-3-3 - Couple eau-bromure de lithium

Outre les avantages offerts par l'utilisation de l'eau comme fluide calorigène :

- chaleur latente de vaporisation élevée
- non toxicité, ininflammabilité

Le système eau - bromure de lithium est très facilement séparable puisque la tension de vapeur du bromure est nulle jusqu'à 550°C. De plus, le domaine de température où la pompe à chaleur doit fonctionner supprime l'inconvénient majeur de ces solutions qui est une viscosité élevée.

Disposant des tensions de vapeur au-dessus des solutions et d'un diagramme enthalpique de ces solutions[14], nous avons pu effectuer quelques rapides calculs du coefficient de performance pour une pompe à chaleur qui utiliserait ce couple.

La température à l'évaporateur a été choisie égale à 70°C. La différence de température $(T_{10} - T_4)$ en sortie de l'échangeur a été fixée à 10°C. D'autre part, afin de minimiser le COP, le débit de solution pauvre a été maximisé en adoptant une alimentation bouillante à l'absorbeur.

Les résultats de ces différents calculs montrent que le couple eau - bromure de lithium permet d'atteindre des températures de revalorisation supérieures à 125°C avec un coefficient de performance supérieur à 1,5 (Annexe A-2-5).

Il nous a donc paru profitable d'étudier plus systématiquement les possibilités offertes par l'utilisation de ce couple, ainsi que les variations du coefficient de performance en fonction de plusieurs paramètres tels que le débit de solution pauvre ou la température à l'évaporateur.

Cette étude systématique, en raison du très grand nombre de calculs à effectuer, a nécessité la mise au point d'un programme de calcul par ordinateur dont l'organigramme et les résultats sont explicités dans le paragraphe suivant.

2-3-3-4 - Couple eau - soude

Ce couple présente les mêmes avantages que le couple eau - bromure de lithium. De plus, la chaleur de dilution de ces solutions est très importante et les niveaux de température possibles en récupération sont plus élevés qu'avec le couple précédent.

Les problèmes de corrosion constituent évidemment un obstacle majeur à l'utilisation éventuelle de ces solutions. Nous avons cependant effectué quelques calculs de COP en respectant les hypothèses suivantes :

- Température à l'évaporateur : $T_E = 70°C$
- Performance de l'échangeur thermique : $T_{10} - T_4 = 10°C$
- Alimentation bouillante de l'absorbeur

Le calcul du COP a été effectué à partir du diagramme enthalpique de Mc CABE[26]. Les résultats (Annexe A-2-6) sont aussi satisfaisants que ceux obtenus pour le couple eau - bromure de lithium.

Nous avons donc décidé à titre d'enseignement de mener pour ce couple la même étude détaillée que pour le couple précédent.

2-4 - ETUDE SUR CALCULATEUR DES VARIATIONS DU C.O.P. -

2-4-1 - PRESENTATION GENERALE.-

Un programme de calcul a été mis au point pour permettre d'apprécier l'influence de divers paramètres sur le coefficient de performance :

- Température de l'évaporateur (T_E)
- Température au condenseur (T_{CO})
- Température en sortie de l'absorbeur (T_4)
- Débit de solution pauvre (L)
- Performance de l'échangeur de chaleur solution riche - solution pauvre, caractérisée par l'écart de température ($T_{10} - T_4$)

Le programme en lui-même n'offre aucune difficulté puisqu'il met en oeuvre un calcul répétitif du coefficient de performance.

L'organigramme simplifié comporte cinq boucles imbriquées correspondant à des variations imposées des cinq paramètres précédemment définis (Fig. 2-14). L'organigramme complet ainsi qu'un listing du programme ont été reportés en annexe (A-2-7).

2-4-1-1 - Les divers paramètres

Outre les cinq paramètres que nous avons considérés dans cette étude, une sixième variable devrait en fait figurer dans le programme : la limite supérieure de la concentration en sel imposée à la basse pression par la courbe de solubilité.

Cependant, les problèmes liés à l'arrêt accidentel de la machine nous ont incité à fixer une concentration en sel de la solution pauvre X_{max}, inférieure à la concentration limite imposée par la cristallisation. Ainsi, quelle que soit la basse pression imposée par la température à l'évaporateur T_E, on autorise une certaine période de refroidissement de la solution pauvre avant que la cristallisation ne commence.

Trois des cinq paramètres choisis sont indépendants : T_E, T_{CO} et $(T_{10} - T_4)$. Par contre, les domaines de variation du débit L de solution pauvre et de la température T_4 en sortie de l'absorbeur dépendent de la température à l'évaporateur T_E, de la concentration maximum en sel X_{max} de la solution pauvre et de la performance de l'échangeur solution riche - solution pauvre.

En effet, la concentration X_{max} et la température à l'évaporateur T_E conduisent à une température maximale d'entrée de la solution pauvre dans l'absorbeur, $(T_{10})_{max}$. La valeur du terme $(T_{10} - T_4)$ permet alors de déduire la température maximale en sortie de l'absorbeur :

$$(T_4)_{max} = (T_{10})_{max} - (T_{10} - T_4)$$

la température minimale $(T_4)_{min}$ en sortie de l'absorbeur est choisie arbitrairement selon le niveau de température désiré pour la revalorisation.

Pour une température à l'évaporateur fixée, le choix d'une température T_4 telle que :

$$(T_4)_{min} \leqslant T_4 \leqslant (T_4)_{max}$$

impose les valeurs extrêmes du débit de solution pauvre.

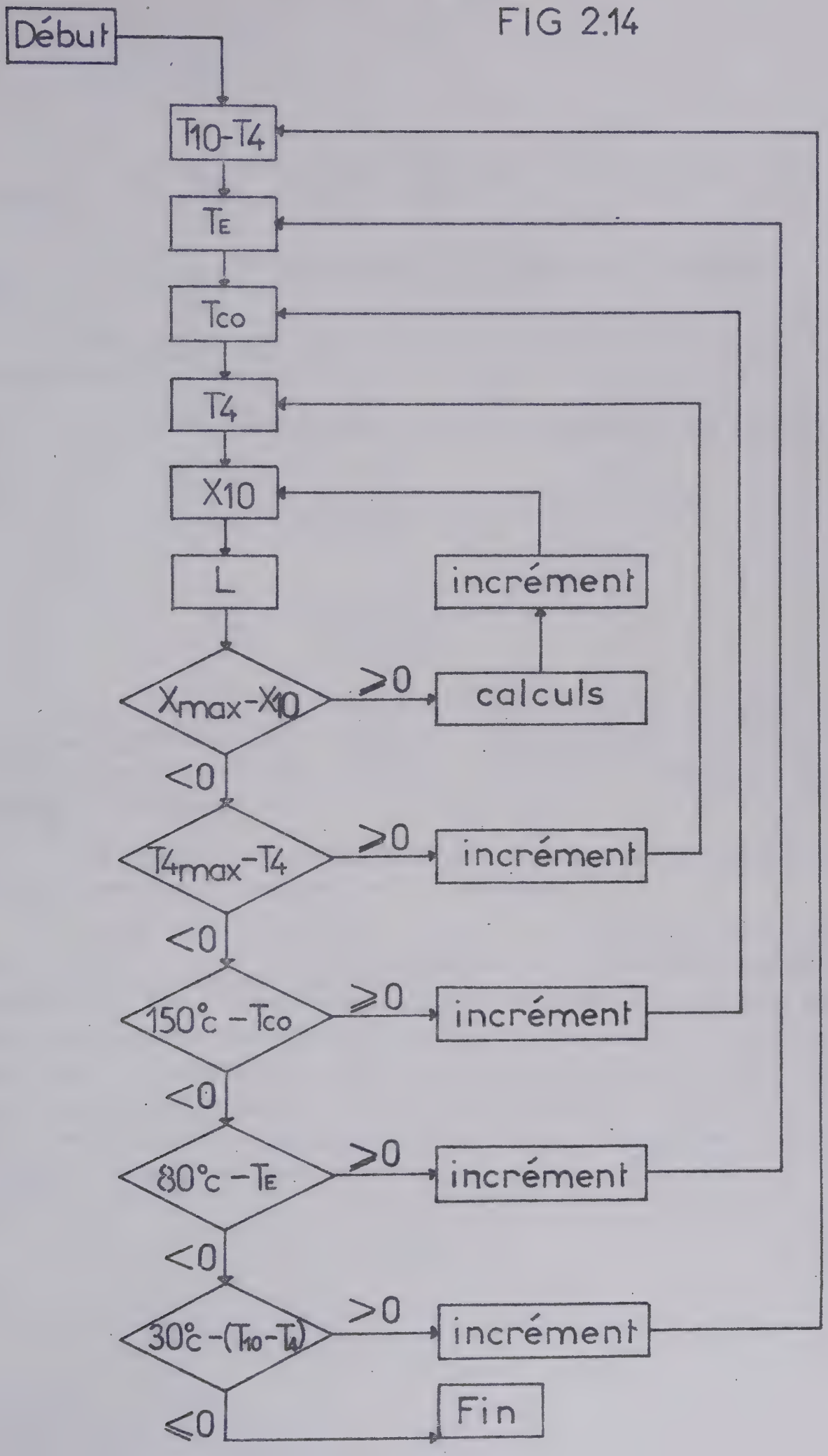
Celles-ci sont déduites de la relation existant entre le débit de solution pauvre et les titres (% masse sel) des solutions pauvre et riche :

$$L = \frac{X_4}{X_{10} - X_4}$$

où : $X_{10} = X_p$ et $X_4 = X_R$

Le titre X_4 est fixé par T_4 et T_E puisque l'hypothèse a été faite que la solution riche était saturée en sortie de l'absorbeur.

FIG 2.14


Début
T10-T4
TE
Tco
T4
X10
L
incrément
Xmax-X10
≥0
calculs
<0
T4max-T4
≥0
incrément
<0
150°C - Tco
≥0
incrément
<0
80°C - TE
≥0
incrément
<0
30°C - (T10-Tw)
>0
incrément
≤0
Fin

Le titre X_{10} de la solution pauvre peut varier entre deux valeurs extrêmes :

- $(X_{10})_{min}$, valeur correspondant à l'alimentation bouillante de l'absorbeur

- $(X_{10})_{max} = X_{max}$, valeur correspondant à une alimentation sous refroidie de l'absorbeur.

Le débit de solution pauvre L peut donc varier entre les 2 valeurs :

$$L_{min} = \frac{X_4}{X_{max} - X_4}$$

et : $$L_{max} = \frac{X_4}{(X_{10})_{min} - X_4}$$

La figure 2-15 correspondant au couple eau - bromure de lithium, illustre clairement l'interdépendance du débit de solution pauvre, de la température T_4 en fin d'absorption et de la performance $(T_{10} - T_4)$ pour une valeur fixée de la température à l'évaporateur T_E.

Le tableau 2-4 schématise simplement les relations existant entre les divers paramètres dont nous avons étudié l'influence.

Il est certain que le fait de choisir une concentration maximun en sel, X_{max} ($X_{max} < X_{cristallisation}$) n'autorise pas les niveaux de température à l'absorbeur et donc le niveau de revalorisation les plus élevés possible. Une simple astuce technologique, telle que le décristalliseur automatique mis en oeuvre dans les machines frigorifiques, peut permettre un fonctionnement avec des solutions plus concentrées en sel et donc à des températures de revalorisation plus élevées. Toutefois, les calculs pour des températures supérieures sont subordonnés à un travail d'acquisition de données concernant les solutions très concentrées.

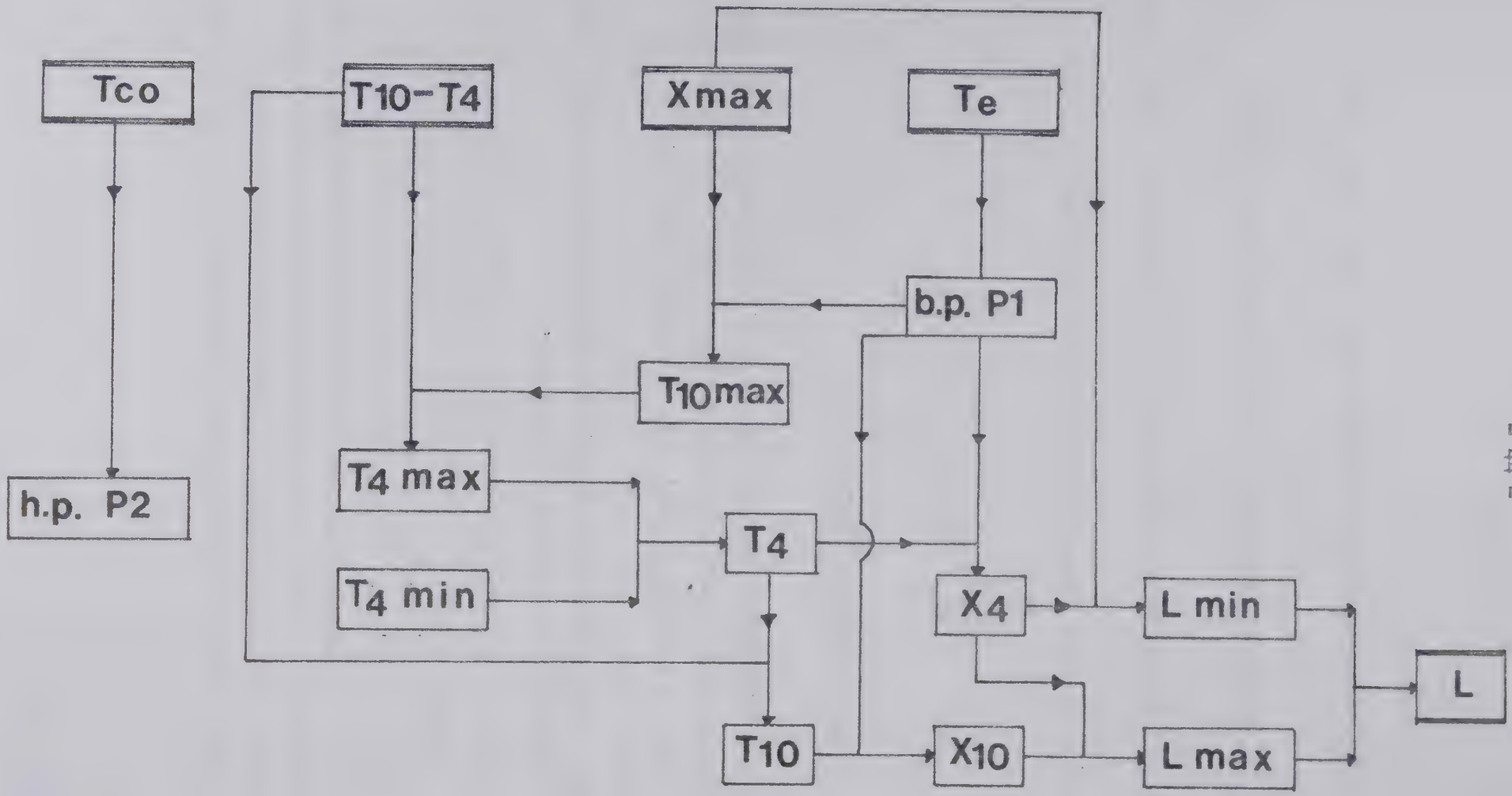

Tco
T10-T4
Xmax
Te
b.p. P1
T10max
T4 max
h.p. P2
T4
T4 min
X4
L min
L
T10
X10
L max

tableau 2.4

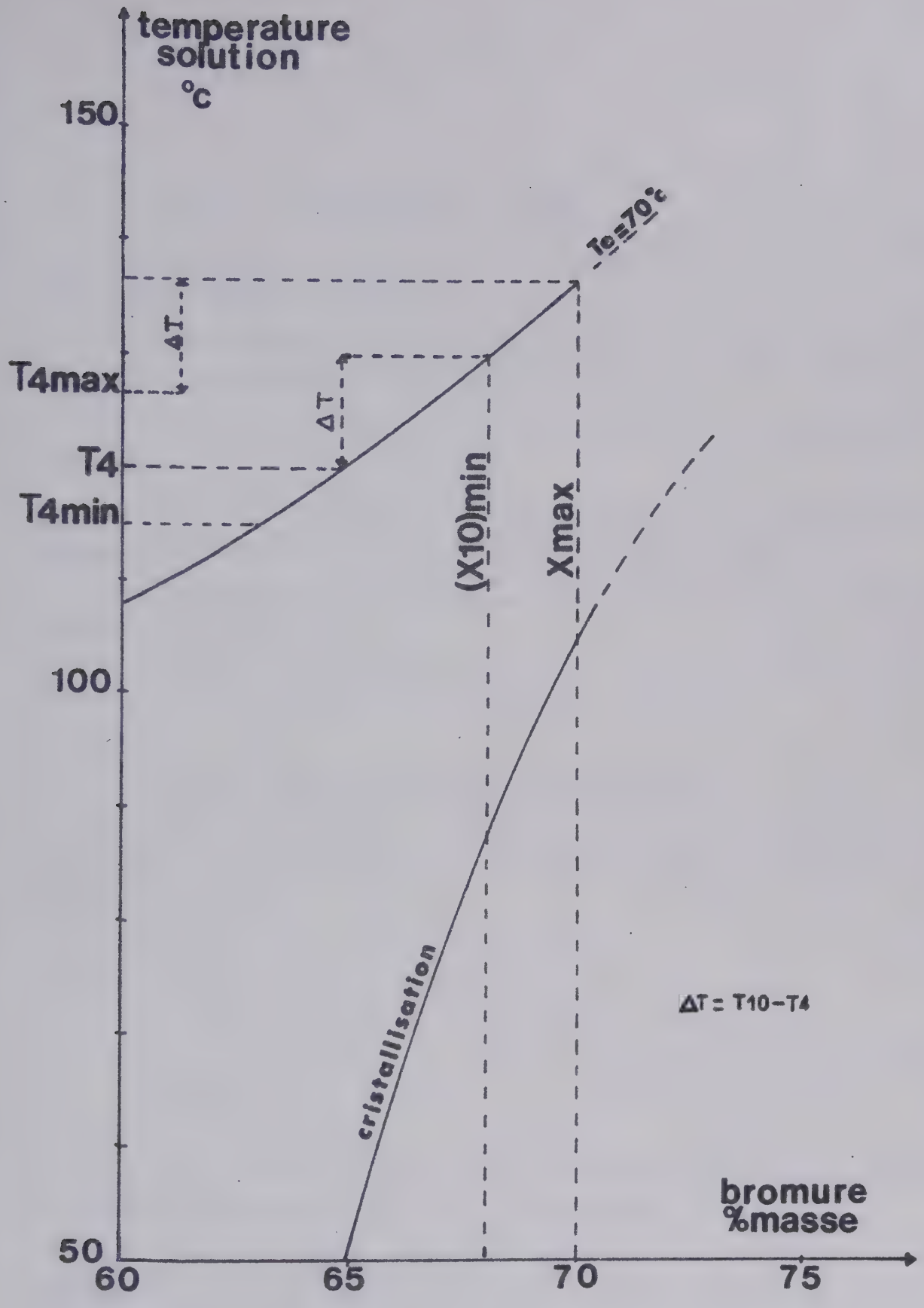

temperature
solution
°C
150
100
50
T4max
T4
T4min
ΔT
ΔT
Te=70°c
(X10)min
Xmax
cristallisation
ΔT = T10−T4
bromure
%masse
60
65
70
75

FIG. 2.15

2-4-1-2 - Les hypothèses de calcul

Le calcul du coefficient de performance est effectué en tenant compte d'un certain nombre d'hypothèses :

- pas de sous-refroidissement du calorigène liquide au condenseur ni de surchauffe du calorigène gazeux à l'évaporateur

- en sortie de l'absorbeur et du séparateur, les solutions sont bouillantes

- le refroidissement de la solution pauvre lors de sa détente est négligeable (en réalité, il est de l'ordre du dixième de degré)

- les pertes de charge et les pertes thermiques sur les différents appareils sont négligeables

- les détentes sont isenthalpes.

2-4-1-3 - Calcul du coefficient de performance

La calcul répété du coefficient de performance pour différentes conditions opératoires imposait de disposer de relations paramétriques concernant les grandeurs suivantes :

- tension de vapeur du calorigène pur
- tension de vapeur au-dessus des solutions
- chaleurs spécifiques des solutions
- enthalpie du calorigène pur, dans les phases liquide et vapeur
- enthalpie des solutions

Les paramètres figurant dans ces équations peuvent être la température, la concentration massique en sel de la solution ou la pression.

Si les relations concernant le calorigène pur (l'eau) sont suffisamment connues, nous n'avons pu trouver, lors de la recherche bibliographique, de relations paramétriques des diverses propriétés des couples eau - bromure de lithium et eau - soude valables dans les domaines de concentration et de température où doit fonctionner la pompe à chaleur.

Un long travail préliminaire a donc été consacré à l'acquisition d'ensembles de valeurs expérimentales cohérents concernant ces deux couples et à l'élaboration de modèles susceptibles de représenter ces valeurs avec une précision suffisante (Annexe A-1) . Ces différentes relations sont introduites dans le programme sous forme de fonctions (Annexe A-2-7), lors de la séquence de calculs suivie pour l'établissement du COP.

2-4-1-4 - Domaines de variation des différents paramètres

- Température à l'évaporateur

$$50°C \leqslant T_E \leqslant 80°C$$

- Température au condenseur

$$110°C \leqslant T_{CO} \leqslant 150°C$$

- Performance de l'échangeur de chaleur

$$5°C \leqslant (T_{10} - T_4) \leqslant 20°C$$

- Concentration maximum en sel dans les solutions :

$X_{max} = 0,7$ (% masse sel) pour le couple eau - bromure de lithium

$X_{max} = 0,75$ (% masse sel) pour le couple eau - soude

- Débit de solution pauvre

Le débit prend diverses valeurs comprises entre les valeurs extrêmes calculées

- Température en sortie de l'absorbeur

$$T_4 \geqslant 115°C$$

2-4-2 - RESULTATS.-

Le très grand nombre de points de fonctionnement que nous avons considérés lors de ce calcul systématique du coefficient de performance a entraîné un ensemble de résultats trop volumineux pour figurer dans ce mémoire. Ils ont été reportés dans le fascicule joint à cette étude.

2-4-2-1 - Commentaires généraux

L'ensemble des résultats obtenus est satisfaisant car la valeur du coefficient de performance reste supérieure à 1,55 quelles que soient les conditions de fonctionnement envisagées et ceci pour les deux couples considérés.

Il ne saurait être question de comparer les performances de ces deux couples de façon méthodique puisque les niveaux de revalorisation maximum atteints par chaçun d'eux dépendent de la concentration maximale en sel adoptée, valeur qui a été fixée arbitrairement. Toutefois, pour des niveaux de températures égaux (T_E, T_{FA}, T_{CO}), le coefficient de performance atteint par le couple eau - bromure de lithium est toujours supérieur à celui du couple eau - soude et ceci en dépit d'une valeur du débit toujours plus élevée pour le premier couple.

Les variations du COP, pour des variations imposées d'un des paramètres, sont du même ordre pour les deux couples.

2-4-2-2 - Variations du COP avec $(T_{10} - T_4)$ et L

L'influence du terme $(T_{10} - T_4)$ représentatif de la performance de l'échangeur solution riche - solution pauvre, sur le COP a été évaluée pour les deux couples (Fascicule annexe, Section I).

Les températures T_E, T_{CO}, T_4 étant fixées, la température T_{10} ne suffit pas à caractériser la solution pauvre. Nous avons donc mené l'étude des variations du COP en fonction de $(T_{10} - T_4)$ pour différents degrés de sous-refroidissement de la solution pauvre à l'entrée de l'absorbeur, c'est-à-dire pour différentes valeurs du débit L de cette solution.

L'ensemble des résultats obtenus a été reporté sur les figures 2-16 et 2-17 pour le couple eau - bromure et les figures 2-18 et 2-19 pour le couple eau - soude.

Sur ces figures, nous avons porté en ordonnées les valeurs du coefficient de performance et du débit L de solution pauvre et en abscisses l'écart entre les points d'ébullition des solutions pauvre et riche (DTEB) à la basse pression.

Le mode d'utilisation de ce type de diagramme est illustré par le tracé en pointillé porté sur la figure 2-16.

Certaines conditions opératoires étant fixées, (T_E = 70°C ; $T_4 = T_{CO}$ = 120°C ; $T_{10} - T_4$ = 5°C), le choix d'un écart (DTEB) entre les points d'ébullition à basse pression des solutions pauvre et riche conduit immédiatement aux valeurs du coefficient de performance, du débit L de solution pauvre et la température d'ébullition T_8 de la solution pauvre à la haute pression.

L'importance du sous-refroidissement de la solution pauvre est directement obtenue puisque égale à la différence DTEB - ($T_{10} - T_4$) . Le diagramme peut évidemment être utilisé de façon différente : les températures (T_E, T_{FA}, T_{CO}) et la performance de l'échangeur ($T_{10} - T_4$) étant choisies, la valeur maximum du COP permet de déterminer les conditions optimales de fonctionnement (DTEB, L, T_8). Le tracé des différentes courbes est arrêté aux points A qui correspondent à une concentration maximum en sel de la solution pauvre (X_{max}), et aux points B, limite imposée par une alimentation bouillante de l'absorbeur (DTEB = $T_{10} - T_4$).

Afin de ne pas multiplier inutilement le nombre de figures nous n'avons considéré ici que le cas où la température de revalorisation était identique au condenseur et à l'absorbeur ($T_4 = T_{CO}$).

Les différentes figures traduisent de façon claire l'influence sensible des capacités de l'échangeur thermique sur le COP, quelles que soient les conditions de fonctionnement (T_E, T_4 et T_{CO}). D'autre part, pour une valeur fixée du terme ($T_{10} - T_4$), le coefficient de performance passe par un maximum ou tend asymptotiquement vers cette valeur pour un certain sous-refroidissement de la solution pauvre.

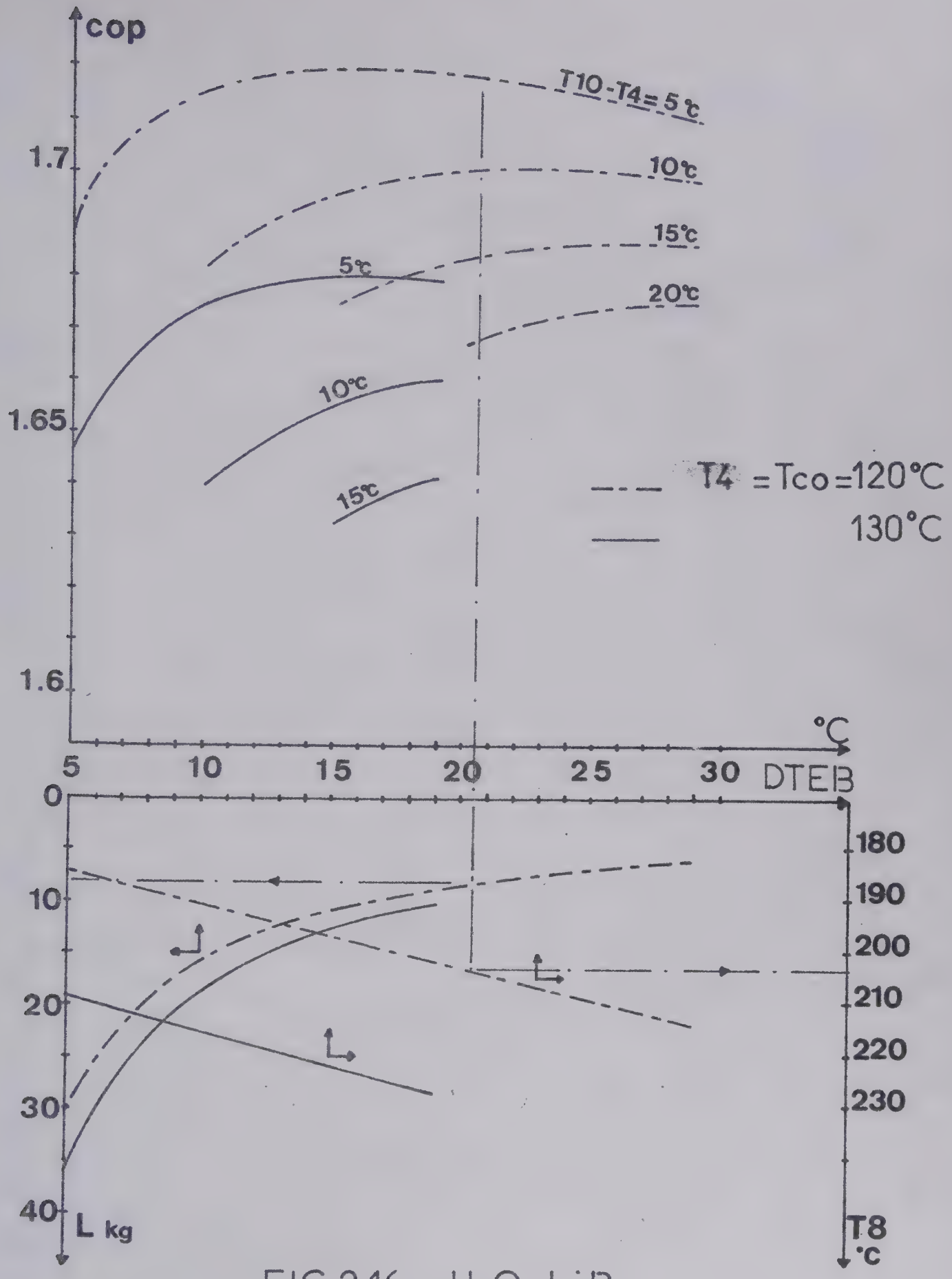


FIG 2.16 H_2O-LiBr

$T_E = 70°C$

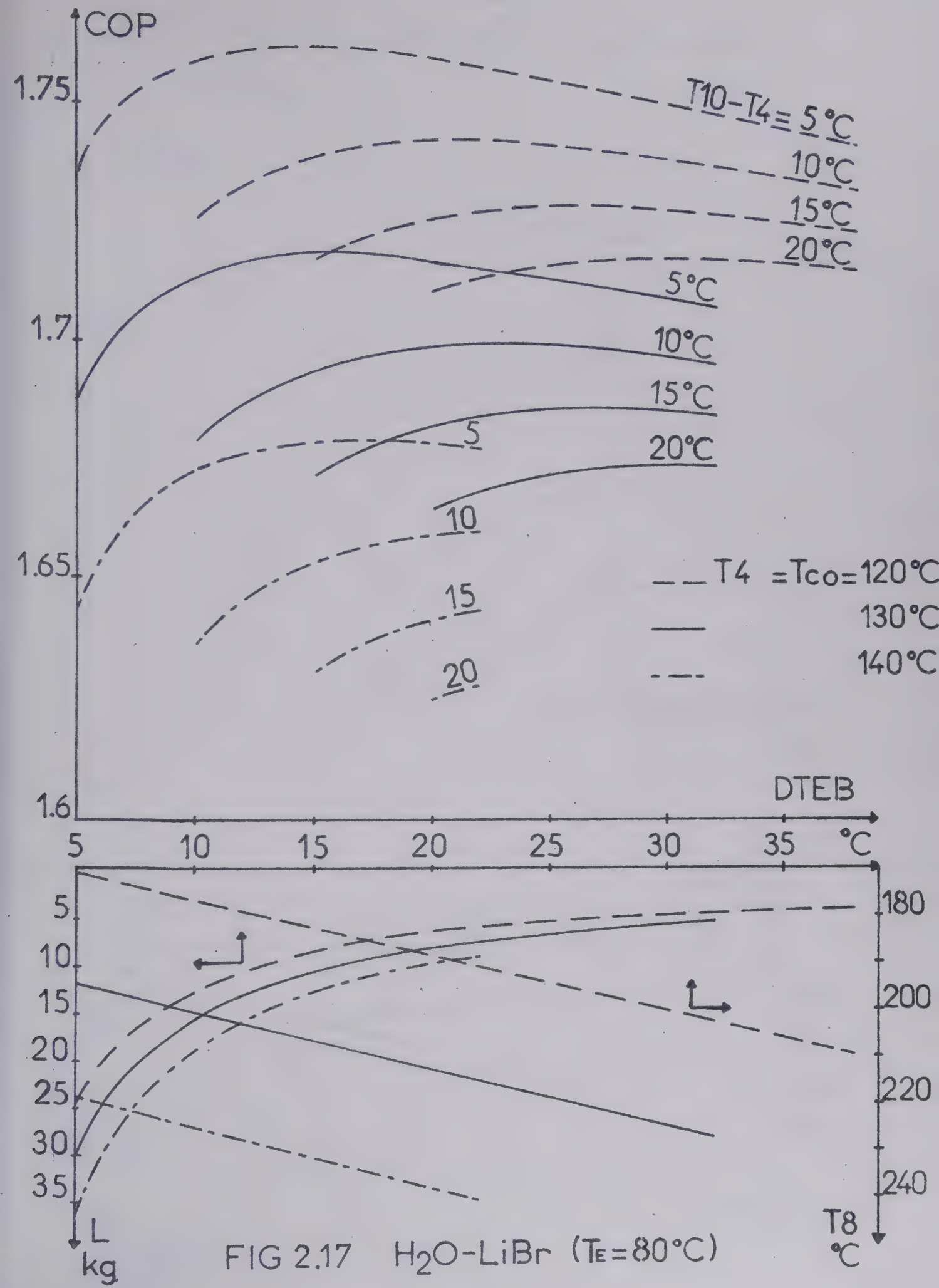
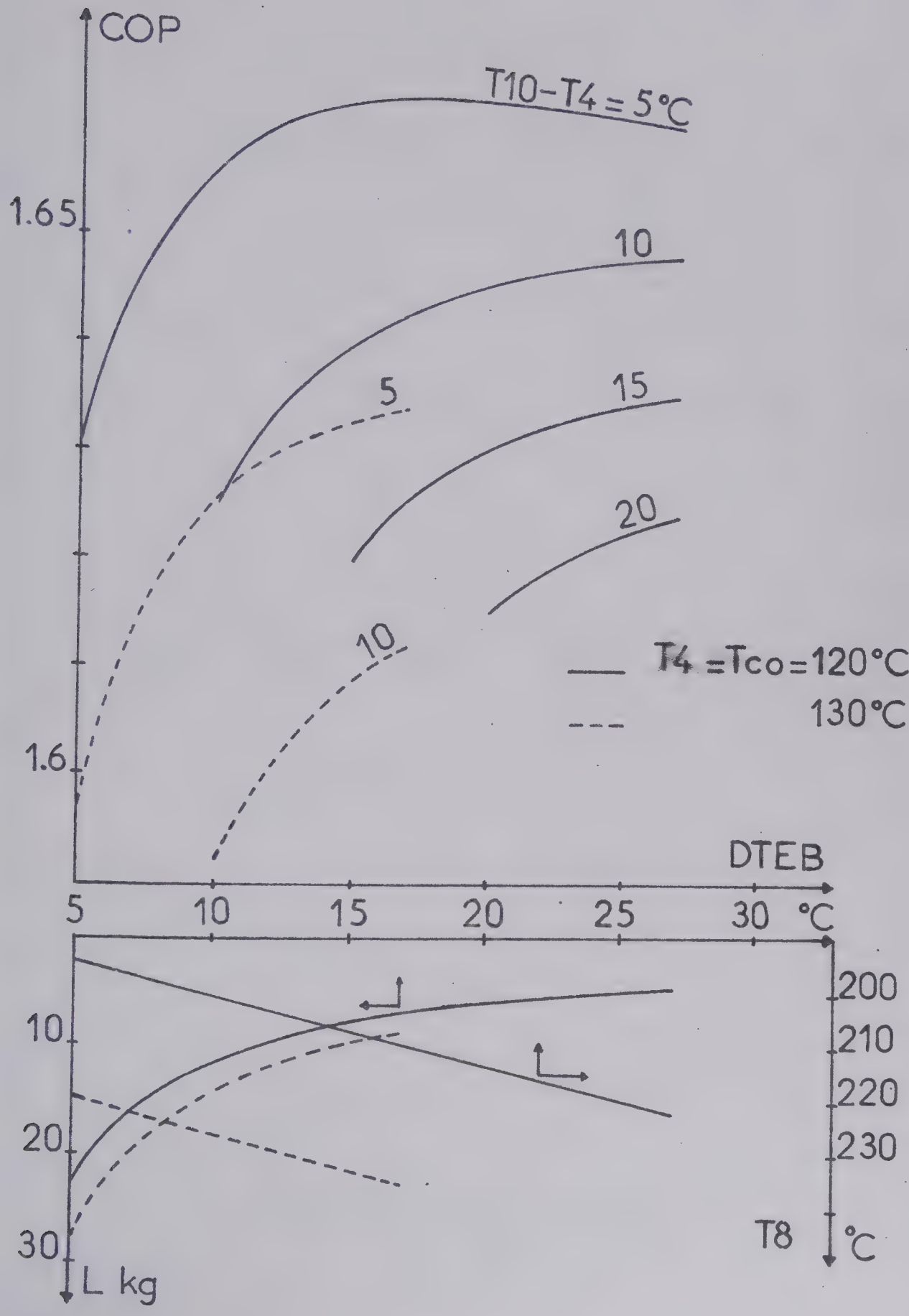


FIG 2.17 H_2O-LiBr (T_E=80°C)

FIG 2.18 H_2O-NaOH

$T_E = 60°C$



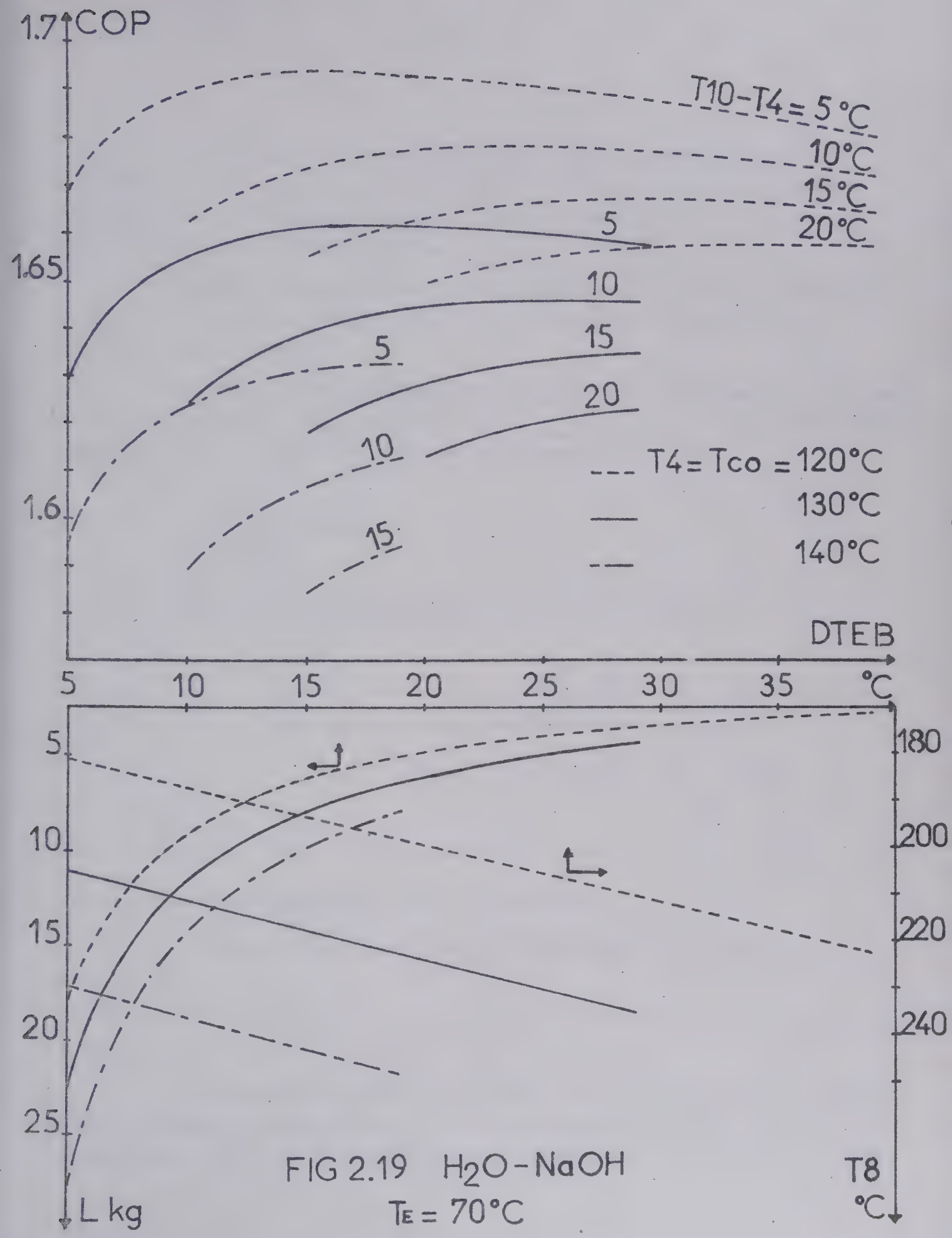


FIG 2.19 H_2O - NaOH

$T_E = 70°C$

Pour les deux couples étudiés, et ceci quelles que soient les conditions imposées (T_E, T_{CO}, T_4), le maximum du COP est atteint pour un sous-refroidissement de 10 degrés environ, sous-refroidissement qui ne correspond pas toujours au débit minimum de solution.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation rapide de la température T_8 d'ébullition de la solution pauvre à la haute pression (T_8 est portée sur l'ensemble des figures).

En effet, le sous-refroidissement de la solution pauvre permet de diminuer la valeur du débit L et donc du terme $L\ Cp_S\ (T_{10} - T_4)$ mais il s'accompagne d'une augmentation de la chaleur de surchauffe de la vapeur au séparateur

$$\left(\int_{T_{CO}}^{T_8} Cp_V\ dT \right)$$

L'expression simplifiée du coefficient de performance :

$$COP = 1 + \frac{\Lambda_{TE} - \int_{TE}^{T_{CO}} CpdT}{\Lambda_{T_{CO}} + L\ Cp_S\ (T_{10} - T_4) + \int_{T_{CO}}^{T_7} Cp_V dT} \qquad (2\text{-}1)$$

où $T_7 = T_8$ (Equilibre liquide vapeur)

traduit clairement l'opposition entre ces deux termes.

Les premières conclusions que nous pouvons dégager sont donc les suivantes :

- il est nécessaire de soigner la technologie de l'échangeur solution riche - solution pauvre pour diminuer l'écart $(T_{10} - T_4)$;

- le sous-refroidissement de la solution pauvre à l'entrée de l'absorbeur permet d'augmenter la valeur du COP et de plus devrait favoriser le phénomène d'absorption. Toutefois, il semble inutile de sous-refroidir de plus d'une dizaine

de degrés la solution pauvre car alors le COP diminue, le niveau de température nécessaire au séparateur augmente et le débit liquide peut être insuffisant pour assurer une bonne absorption. Seule l'étude du phénomène d'absorption dans de tels solvants peut permettre d'évaluer le débit liquide nécessaire. Enfin, un sous-refroidissement trop poussé impose un fonctionnement avec une solution pauvre très concentrée en sel et donc des risques d'arrêt par cristallisation.

2-4-3-3 - Variations du COP avec les températures T_E, T_{CO} et T_4

Dans la suite de cette étude, nous avons adopté un écart $(T_{10} - T_4)$ égal à 10°C, performance réalisable par un échangeur de chaleur qui ne nécessite pas une haute technologie et donc d'un coût de fabrication qui n'est pas prohibitif.

Nous avons effectué les calculs du COP pour six valeurs du débit de solution pauvre sur l'intervalle $[L_{min}, L_{max}]$. Nous présentons ici (Fig. 2-21 et 2-22) les résultats relatifs à une valeur du débit L telle que :

$$L = \frac{L_{min} + L_{max}}{2}$$

La figure 2-20 illustre les variations des valeurs de L_{min}, L_{max} et L relatives au couple eau - bromure de lithium pour différentes températures à l'évaporateur T_E et à l'absorbeur T_4.

L'ensemble des résultats figure dans le recueil annexe (Section II).

L'influence de la température à l'évaporateur est la plus nette puisqu'elle se traduit par trois faits importants :

- le niveau de récupération possible à l'absorbeur augmente rapidement avec T_E ;

- les valeurs extrêmes du débit de solution pauvre diminuent lorsque T_E augmente (Fig. 2-20) ;

- le COP augmente de façon très nette avec T_E (Fig. 2-21 et 2-22).

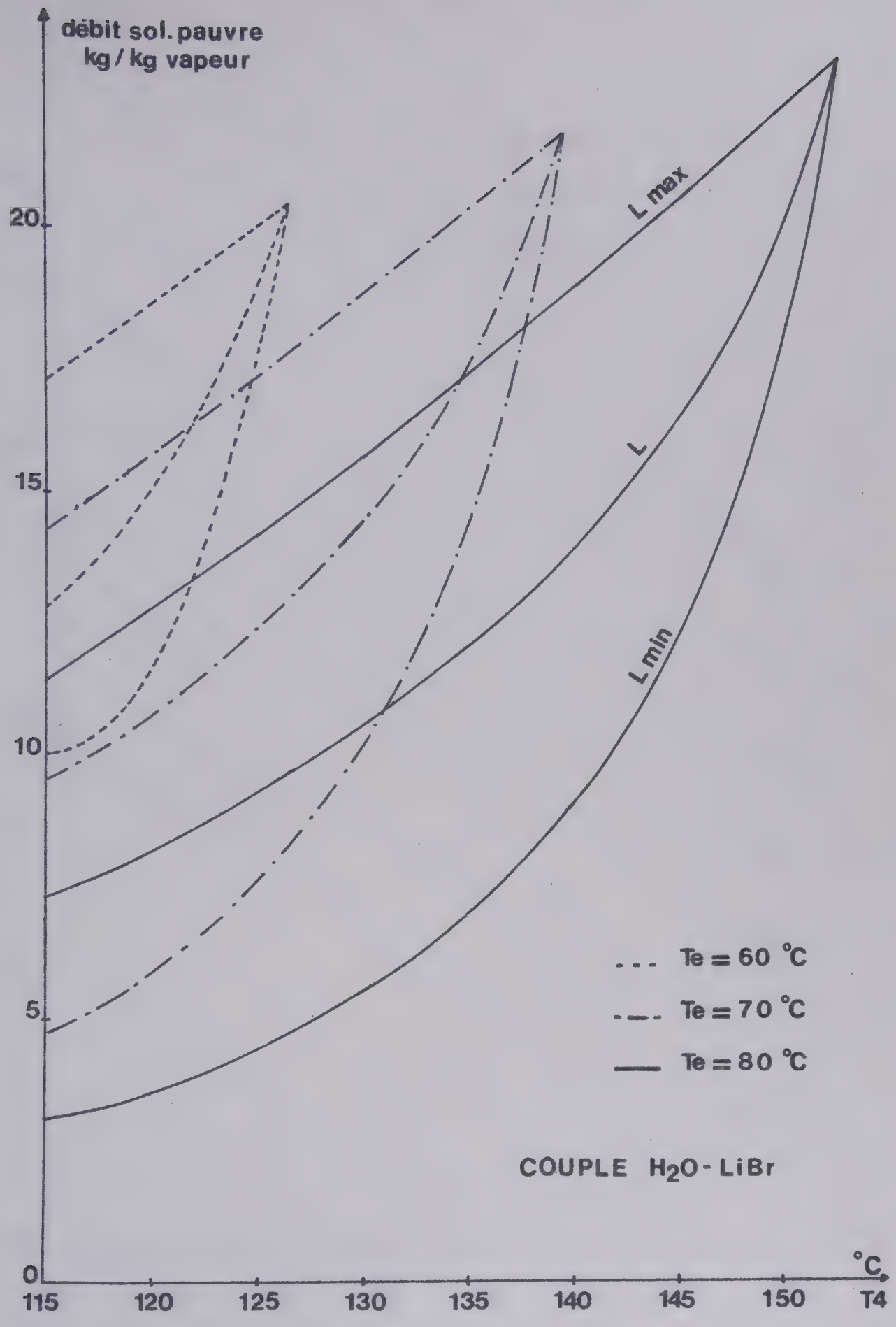

débit sol. pauvre
kg / kg vapeur
20
15
10
5
0
L max
L
L min
--- Te = 60 °C
-.-.- Te = 70 °C
—— Te = 80 °C
COUPLE H_2O - LiBr
°C
115
120
125
130
135
140
145
150
T4

FIG 2.20

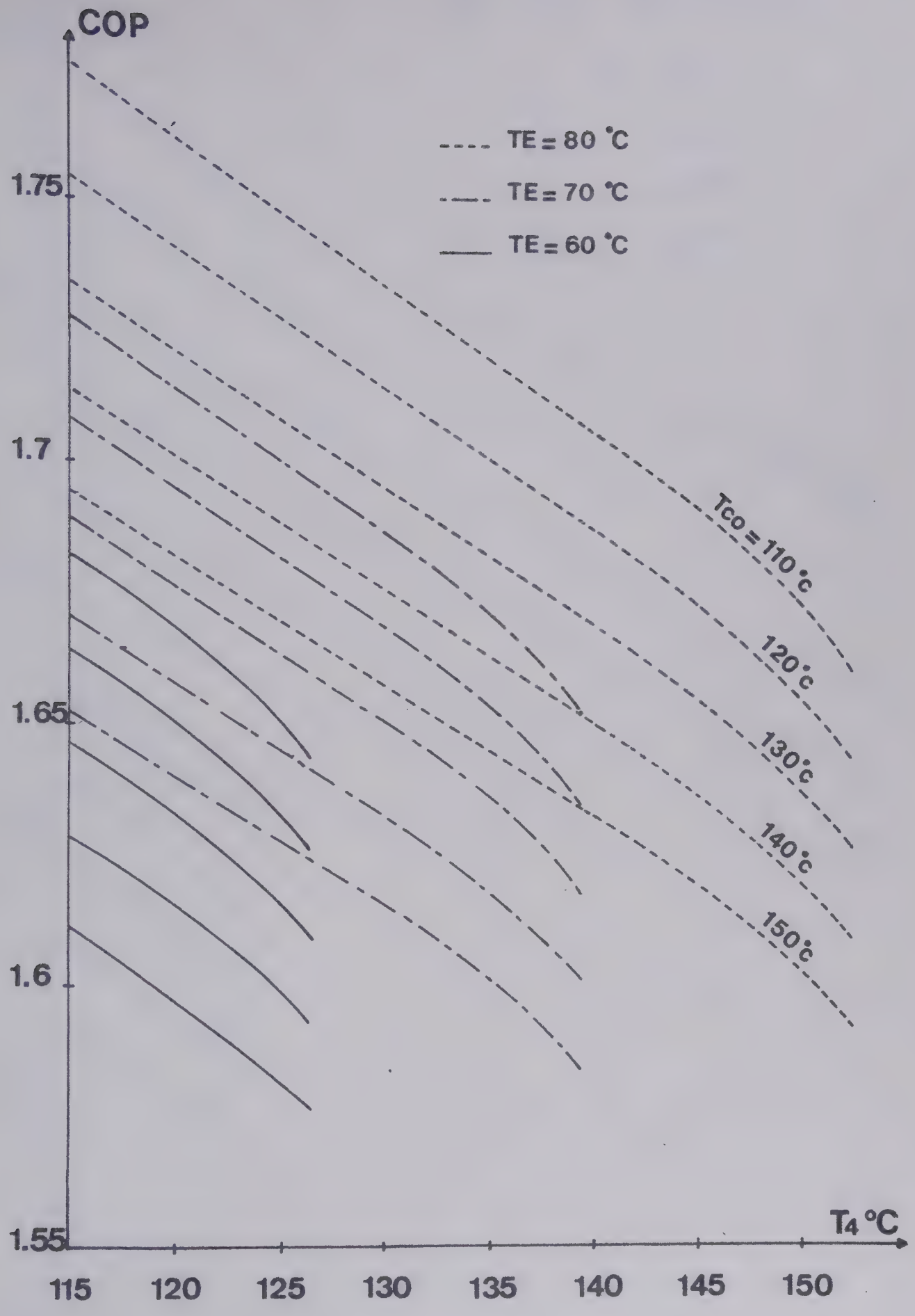
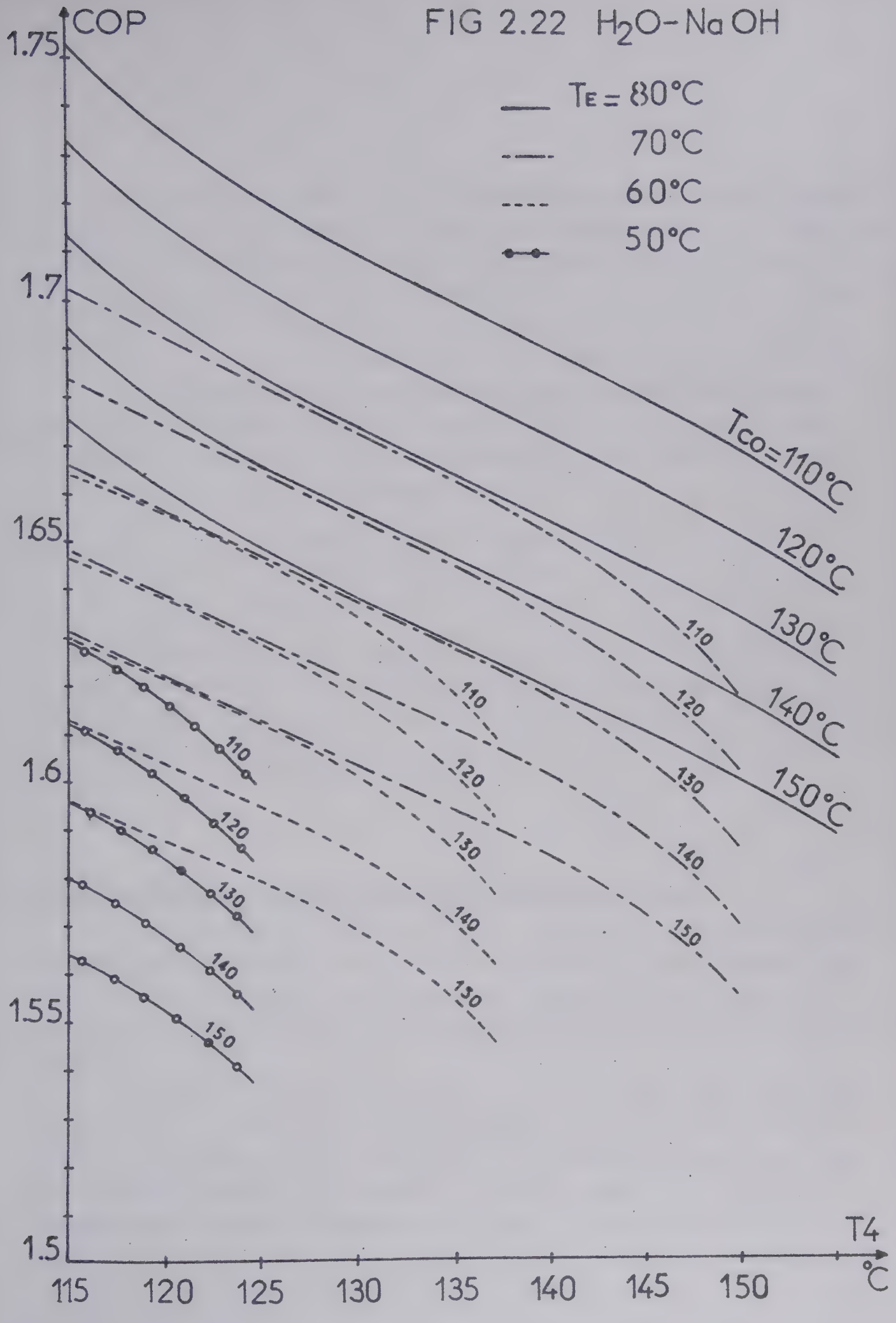


FIG 2.21 COUPLE $H_2O \cdot LIBR$


COP
FIG 2.22 H_2O-NaOH
T_E = 80°C
70°C
60°C
50°C
1.75
1.7
1.65
1.6
1.55
1.5
T_{CO}=110°C
120°C
130°C
140°C
150°C
110
120
130
140
150
T4
°C
115
120
125
130
135
140
145
150

De plus, une augmentation de la température T_E permet un fonctionnement avec des solutions moins concentrées en sel, ce qui abaisse le niveau de température T_8 nécessaire au séparateur et les risques de corrosion. Ceci amène à penser qu'il faut soigner tout particulièrement la construction de l'évaporateur afin de minimiser l'écart entre la température de la source froide et la température dans l'appareil.

Des variations sur les températures T_4 et T_{CO} se traduisent par des variations du COP du même ordre de grandeur. L'influence de ces paramètres est toutefois moins sensible que celle de la température à l'évaporateur.

Pour un ensemble de conditions fixées :

- température de la source froide
- température de la source chaude
- température de revalorisation

il semble préférable de faire circuler le fluide de récupération des calories, en série, dans l'absorbeur puis dans le condenseur. Ce procédé se traduit par l'utilisation de solutions moins concentrées à l'absorbeur. De plus, l'écart entre la température du réfrigérant annexe et la température de l'absorbeur est grand et les phénomènes de transferts sont donc facilités.

2-5 - ANALYSE ENTROPIQUE D'UN CYCLE A ABSORPTION AU BROMURE DE LITHIUM.-

L'utilisation du second principe de la thermodynamique pour l'évaluation et l'amélioration des performances de moteurs thermiques est assez répandue. Elle permet d'évaluer quantitativement la façon dont l'énergie thermique peut être convertie en travail et dont le travail peut par exemple être converti en chaleur (frigories).

L'utilité de l'analyse de la pompe à chaleur au moyen du second principe n'est pas aussi apparente puisqu'aucune consommation ou production importante de travail n'est effectuée dans le cycle. Cependant en évaluant le travail que chaque courant thermique pourrait théoriquement produire, elle permet de situer les "inefficacités" du cycle et suggérer ainsi la façon d'y remédier, du moins en partie.

2-5-1 - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE.-

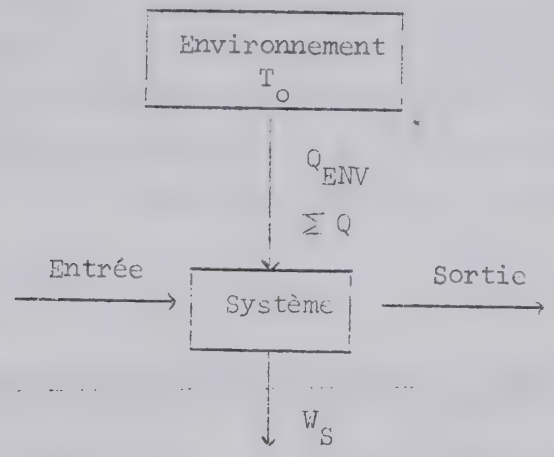
Le premier et second principe de la thermodynamique permettent d'analyser le fonctionnement d'un système en relation avec son milieu environnant.

2-5-1-a - LE TRAVAIL ASSOCIE A UN SYSTEME REVERSIBLE.-

L'équation d'énergie pour des systèmes à écoulement permanent est la suivante :

$$\Delta H + \Delta\left(\frac{U^2}{2}\right) + \Delta (gZ) = \Sigma Q + W_S \qquad (2\text{-}14)$$

Les composantes d'un tel système peuvent être représentées par le schéma ci-dessous :



On suppose que le système est situé dans un environnement qui constitue une source de chaleur à température constante T_o. L'échange de chaleur entre le système et le milieu environnant provoque une variation d'entropie dans ce milieu :

$$\Delta S_{ENV} = \frac{Q_{ENV}}{T_o}$$

Mais :

$$Q_{ENV} = - \Sigma Q \longrightarrow \Sigma Q = - T_o \Delta S_{ENV} \qquad (2\text{-}15)$$

La combinaison des équations (2-14) et (2-15) conduit à :

$$W_S = T_o \Delta S_{ENV} + \Delta H + \Delta \left(\frac{U^2}{2}\right) + \Delta (gZ) \qquad (2\text{-}16)$$

L'entropie du milieu environnant étant rarement connue, le second principe permet d'écrire dans le cas d'une transformation réversible :

$$\Delta S + \Delta S_{ENV} = 0 \longrightarrow \Delta S = - \Delta S_{ENV}$$

où ΔS est la variation d'entropie du système.

Puisque le système considéré est en écoulement permanent, l'entropie du volume de contrôle est constante et ΔS représente donc la variation d'entropie entre les courants d'entrée et de sortie. La relation (2-16) devient :

$$W_{REV} = - T_o \Delta S + \Delta H + \Delta \left(\frac{U^2}{2}\right) + \Delta (gZ) \qquad (2\text{-}17)$$

Dans cette équation, W_{REV} est le travail associé à un procédé complètement réversible qui causerait le changement d'état imposé par les variations ΔS, ΔH, $\Delta\left(\frac{U^2}{2}\right)$ et $\Delta (gZ)$. Quand ces variations sont dues à un procédé réel (irréversible) alors l'équation (2-17) donne le travail qui serait associé à des transformations réversibles qui se traduiraient exactement par le même changement d'état.

Cette stipulation de réversibilité complète implique non seulement la réversibilité du procédé mais aussi la réversibilité de l'échange de chaleur entre le système et le milieu environnant ; un procédé aussi complètement réversible est pris comme idéal afin de mesurer l'efficacité de procédés réels. Ainsi :

$$W_{idéal} = - T_o \Delta S + \Delta H + \Delta \left(\frac{U^2}{2}\right) + \Delta (gZ) \qquad (2\text{-}18)$$

La relation (2-18) donne le travail minimum à fournir pour un changement d'état donné quand le procédé exige du travail et le travail maximum produit dans le cas contraire.

Ainsi on définit l'efficacité thermodynamique η_T différemment dans les deux cas :

Travail requis $$\eta_T = \frac{W_{idéal}}{W_S} \qquad (2\text{-}19)$$

Travail produit $$\eta_T = \frac{W_S}{W_{idéal}} \qquad (2\text{-}20)$$

2-5-2 - ENERGIE DEGRADEE.-

La différence entre le travail "idéal" associé à un changement d'état donné et le travail réel d'un procédé irréversible qui conduit au même changement d'état est évidemment l'énergie dégradée ou travail perdu W_p. Il est donné par l'expression :

$$W_p = W_{idéal} - W_S \qquad (2\text{-}21)$$

Des relations (2-18) et (2-21), il est facile de déduire :

$$W_p = - T_o \Delta S + \Sigma Q \qquad (2\text{-}22)$$

On peut exprimer différemment cette relation en notant :

$$\Sigma Q = - Q_{ENV}$$

$$\longrightarrow W_p = - T_o \Delta S - Q_{ENV}$$

$$W_p = - T_o (\Delta S + \Delta S_{ENV}) = - T_o \Delta S_{TOTAL}$$

où ΔS_{TOTAL} est la variation totale d'entropie (système et environnement). Le second principe permet d'écrire :

$$\Delta S_{TOTAL} \geqslant 0$$

$$\longrightarrow W_p \leqslant 0$$

l'égalité étant réalisée dans le cas d'un procédé complètement réversible. Pour des procédés qui comportent plus d'une opération, il est préférable de calculer W_p à chaque étape. Alors la relation (2-21) peut s'écrire, pour un procédé qui nécessite du travail :

$$W_S = W_{idéal} - \Sigma W_p \qquad (2\text{-}22)$$

2-5-3 - APPLICATION A LA POMPE A CHALEUR.-

Le cycle dont nous allons évaluer ici le rendement énergétique est analogue à celui de la figure 2-23 et les données relatives aux différents points de l'installation ont été portées dans les tableaux (2-5) et (2-6). Les calculs des enthalpies et des entropies des différents courants ont été effectués à l'aide des relations exposées en annexe A-1.

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- les pertes thermiques et les pertes de charge sont négligeables ;
- les détentes sont isenthalpes ;
- la variation d'entropie lors de la détente de la solution riche est négligeable ;
- le travail de la pompe est négligeable ;
- l'écart de températures pour l'échangeur solution riche, solution pauvre ($T_{10} - T_4$) est de 10 degrés ;
- l'alimentation de l'absorbeur en solution pauvre est sous-refroidie de 4 degrés environ.

TABLEAU 2-5

Point N°	Temp. °C	Composition % masse LiBr	Débit kg
1	120	0	1
2	65	0	1
3	65	0	1
4	115	0,6027	13,754
5	115	"	"
6	176,52	"	"
7	194,4	0	1
8	194,4	0,65	12,754
9	125	"	"
10	125	"	"
11	80	0	50,337
12	70	0	50,337
13	110	0	1,0537
14	110	0	1,0537
15	110	0	1,27187
16	110	0	1,27187
17	220	0	1,13927
18	220	0	1,13927

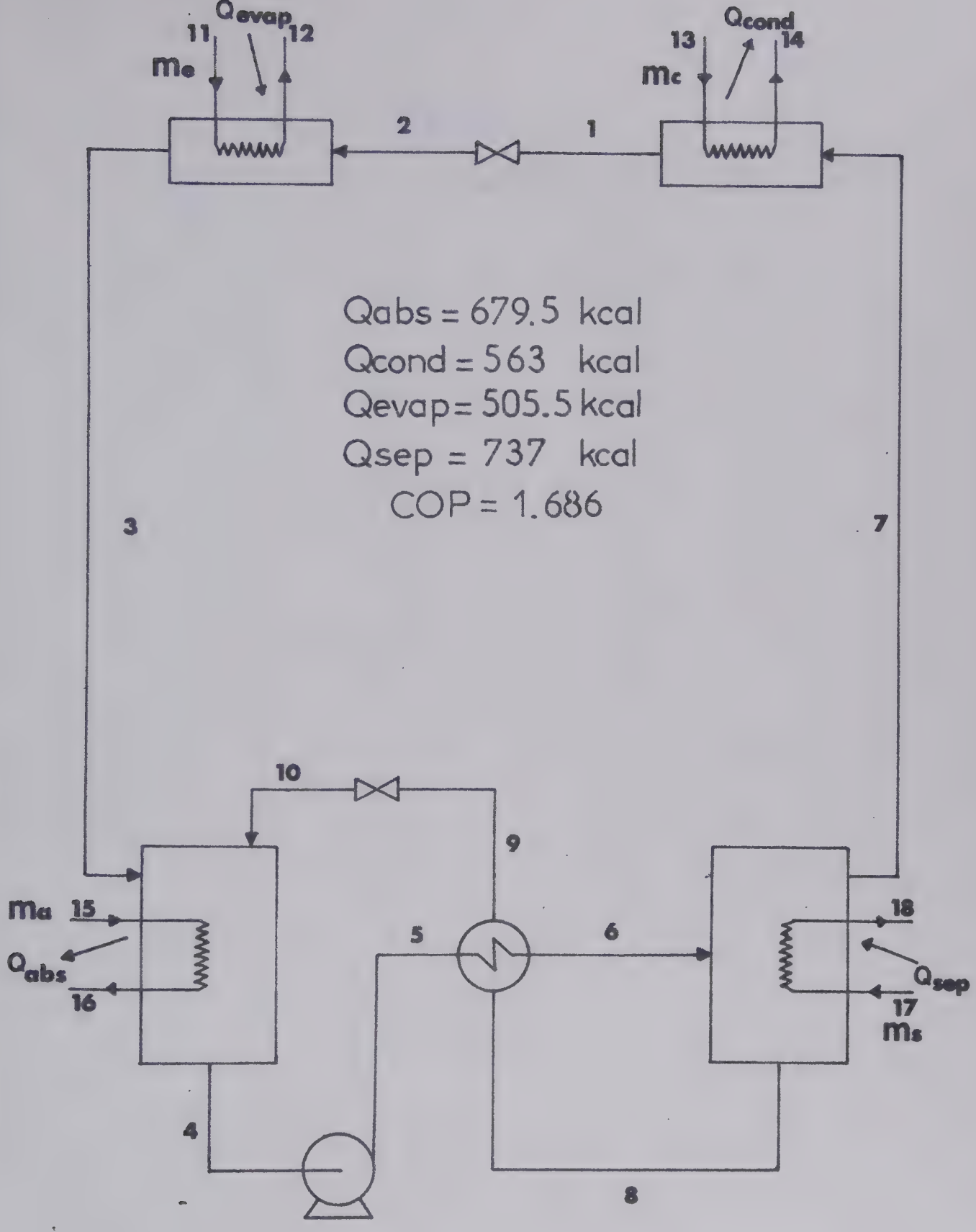

Qevap
11
12
me
Qcond
13
14
mc
2
1
Qabs = 679.5 kcal
Qcond = 563 kcal
Qevap = 505.5 kcal
Qsep = 737 kcal
COP = 1.686
3
7
10
9
ma
15
Qabs
16
5
6
18
Qsep
17
ms
4
8

FIG 2.23

TABLEAU 2-6

Point N°	Enthalpie kcal/kg	Entropie kcal/kg °K
1	120,308	0,364709
2	"	0,376846
3	625,777	1,871216
4	- 5,115	0,195618
5	- 5,115	0,195618
6	24,214	0,265729
7	683,262	1,788719
8	30,327	0,264158
9	- 1,302	0,191608
10	- 1,302	0,191608
11	79,975	0,256579
12	69,973	0,227895
13	110,151	0,338554
14	644,42	1,733342
15	110,151	0,338554
16	644,42	1,733342
17	975,684	1,50012
18	328,772	0,60104

Les transferts de chaleur dans les différents appareils sont effectués dans les conditions suivantes :

- condensation de vapeur saturée à 220°C au séparateur (source chaude)
- refroidissement d'eau de 80°C à 70°C à l'évaporateur (source froide)
- vaporisation d'eau à 110°C au condenseur et à l'absorbeur (sources intermédiaires)

2-5-3-1 - Rendement énergétique

Le travail maximum produit par un procédé réversible qui accomplirait les mêmes changements d'état des fluides des sources froide et chaude serait égal à :

$$W_{MAX} = m_S \left[(H_{17} - H_{18}) - T_o (S_{17} - S_{18}) \right] + m_E \left[(H_{11} - H_{12}) - T_o (S_{11} - S_{12}) \right]$$

Soit W_{MAX} = 506,57 kcal/kg calorigène

Le travail minimum associé aux changements d'états des fluides des sources intermédiaires est égal à :

$$W_{idéal} = m_A \left[(H_{16} - H_{15}) - T_o (S_{16} - S_{15}) \right] + m_C \left[(H_{14} - H_{13}) - T_o (S_{14} - S_{13}) \right]$$

$\longrightarrow$ $W_{idéal}$ = 275,34 kcal/kg calorigène

D'où l'expression du rendement énergétique du cycle :

$$\eta_t = \frac{W_{idéal}}{W_{MAX}} = 54,36\ \%$$

2-5-3-2 - Evaluation de l'énergie dégradée

- Au séparateur (Q = 0 pas d'échange avec l'environnement)

Le travail maximum au séparateur est égal à :

$$W_{MAX} = m_S \left[(H_{17} - H_{18}) - T_o (S_{17} - S_{18}) \right]$$

$$W_{MAX} = 431,606$$

Quant au travail perdu, il est de :

$$W_p = \left[m_S (S_{18} - S_{17}) + L S_8 + S_7 - (L + 1) S_6 \right] T_o$$

$$W_p = 142,717 \text{ kcal/kg calorigène}$$

- A l'échangeur solution riche - solution pauvre (Q = 0)

$$W_p = \left[(L + 1) (S_6 - S_4) + L (S_9 - S_8) \right] T_o$$

$$W_p = 11,63 \text{ kcal/kg calorigène}$$

- A l'absorbeur (Q = 0)

$$W_p = \left[(L + 1) S_4 - L S_{10} - S_3 + m_A (S_{16} - S_{15}) \right] T_o$$

$$W_p = 44,569 \text{ kcal/kg calorigène}$$

- Au condenseur (Q = 0)

$$W_p = \left[(S_1 - S_7) + m_C (S_{14} - S_{13}) \right] T_o$$

$$W_p = 13,615 \text{ kcal/kg}$$

- A la vanne de détente du calorigène (Q = 0)

La détente étant isenthalpe :

$$h_2 = h_1 = x\ hg_2 + (1 - x)\ hl_2$$

D'où le taux de vaporisation lors de la détente :

$$x = \frac{h_1 - hl_2}{hg_2 - hl_2} = 0,0986$$

L'entropie du calorigène après la détente est alors calculée comme suit :

$$S_2 = x\ Sg_e + (1 + x)\ Sl_2$$

Le travail perdu lors de la détente est égal à :

$$W_p = (S_2 - S_1)\ T_o$$

$$W_p = 3,619 \text{ kcal/kg calorigène}$$

- A l'évaporateur (Q = 0)

$$W_p = T_o \left[S_3 - S_2 + m_E\ (S_{12} - S_{11}) \right]$$

$$W_p = 13,322 \text{ kcal/kg calorigène}$$

2-5-3-2 - Résumé

Les travaux perdus dans les diverses transformations subies par le fluide calorigène et la solution de bromure sont regroupés dans le tableau 2-7.

TABLEAU 2-7

Appareil	Travail perdu W_p kcal/kg calorigène	% de W_{MAX} productible par les sources chaude et froide
Séparateur	142,72	28,17
Echangeur	11,63	2,30
Absorbeur	44,58	8,80
Condenseur	13,62	2,69
Vanne de détente	3,62	0,72
Evaporateur	15,06	2,97
Total W_p	231,23	45,64
Revalorisation	275,34	54,36
T o t a l	506,57	100,0

Il est net que la part la plus élevée de déperdition de travail est située au niveau du séparateur et de l'absorbeur. Une partie du travail perdu au séparateur est dûe à l'écart entre la température du fluide chauffant et la température d'ébullition de la solution : celle-ci peut être estimée à partir de l'approximation :

$$W_p = Q_{SEP} \frac{(T_{17} - T_8)}{T_{17}}$$

$$W_p = 38,3 \text{ kcal/kg calorigène}$$

Le reste du travail perdu se partage entre la part due au préchauffage de la solution riche et celle due à la séparation.

Nous devons signaler qu'au niveau du séparateur, un effort pour réduire le travail perdu se traduirait par un abaissement de la température de la source chaude mais non par une diminution de la quantité de chaleur à fournir.

La part d'énergie dégradée dans l'absorbeur est nettement inférieure, et il ne semble pas possible d'améliorer notablement le rendement énergétique de celui-ci.

La part d'énergie dégradée lors de la détente du calorigène peut être réduite par l'utilisation d'un échangeur thermique entre le calorigène liquide issu du condenseur et la vapeur issue de l'évaporateur. Ceci aurait pour effet de diminuer le travail perdu lors de la détente ainsi qu'à l'évaporateur. De plus, la surchauffe de la vapeur apporterait un supplément de calories à l'absorbeur, d'où une augmentation du COP.

o

o o

- CHAPITRE 3 -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COLONNES A PAROIS MOUILLEES A ALIMENTATION TANGENTIELLE

3-1 - ECOULEMENT DU LIQUIDE EN FILM SPIRALE

3-2 - HYDRODYNAMIQUE DE LA COLONNE

3-3 - AIRE DE TRANSFERT

3-4 - CORRELATIONS RELATIVES AUX COEFFICIENTS DE TRANSFERTS DANS LES COLONNES A PAROIS MOUILLEES

3-5 - ABSORPTION ET DESORPTION DE VAPEUR D'EAU PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES DE BROMURE DE LITHIUM

3-6 - CONCLUSION

L'effet de pompe à chaleur étant situé entre l'évaporateur et l'absorbeur, il est nécessaire de concevoir un absorbeur susceptible de réaliser simultanément un transfert de matière et de chaleur avec une bonne efficacité afin de ne pas gréver le COP.

Outre la possibilité d'éliminer en continu de grandes quantités de chaleur, les colonnes à parois mouillées offrent sur les autres types de colonnes (à plateaux, à garnissage, à pulvérisation) de nombreux avantages :

- elles sont plus faciles et moins coûteuses à construire,
- les pertes de charge y sont pratiquement nulles,
- il n'y a pas de cheminements préférentiels,
- le volume de rétention liquide y est moins important.

De plus, CARRE[33] et LARRANAGA[34] ont montré qu'en modifiant le mode d'alimentation de ces appareils il est possible d'éliminer les défauts reprochés aux colonnes à parois mouillées alimentées par débordement : régularité du film liquide et efficacité médiocres.

Cette étude bibliographique concacrée aux colonnes à alimentation tangentielle, porte sur les caractéristiques hydrodynamiques de ces appareils, l'écoulement "spiralé" du film liquide et les corrélations relatives aux phénomènes de transferts.

3-1 - ECOULEMENT DU LIQUIDE EN FILM SPIRALE.-

3-1-1 - GENERALITES.-

L'introduction tangentielle d'un liquide dans une colonne cylindrique, à faible débit et grande vitesse, se traduit par un écoulement hélicoïdal du film liquide sur la paroi interne du tube. Sous l'influence des forces de pesanteur et de friction , ce mouvement s'amortit graduellement et le film devient tombant. Nous conserverons la terminologie adoptée par CARRE[33] et LARRANAGA[34] et appellerons "hauteur efficace" la hauteur de colonne où le film est "spiralé".

L'étude expérimentale de CARRE menée sur une colonne de 50 mm de diamètre intérieur conduit aux conclusions suivantes :

- pour de faibles vitesses d'entrée du liquide, le film est pratiquement tombant, avec formation de vagues, et il n'y a pas de zone sans rides ;

- pour des vitesses d'entrées plus élevées (10 m/s), les vagues disparaissent et il y a formation de perturbations plus complexes provoquées par le recouvrement des différentes veines du liquide. Lorsque le mouvement spiralé s'amortit, le film tombant est toujours ridé ;

- la "hauteur efficace" augmente avec la vitesse d'entrée du liquide. (L'élévation du liquide au-dessus du niveau de l'alimentation fait partie de la hauteur efficace) ;

- l'introduction tangentielle du liquide se traduit par l'apparition d'une composante horizontale de la vitesse et donc par des caractéristiques hydrodynamiques du film différentes. L'amortissement de l'écoulement spiralé le long de la colonne entraîne une variation continue de ces caractéristiques. Le profil radial de vitesse n'est plus semi parabolique mais pratiquement uniforme. Le profil longitudinal de vitesse varie rapidement dans la zone spiralée. L'épaisseur moyenne du film spiralé est légèrement plus faible que celle du film tombant.

L'étude complémentaire de l'écoulement en film sipralé menée par LARRANAGA sur une colonne de 21 mm de diamètre intérieur confirme en tout point celle de CARRE. Les résultats expérimentaux de LARRANAGA ont conduit à une caractérisation empirique de l'écoulement.

3-1-2 - EPAISSEUR DU FILM.-

L'expression de l'épaisseur du film proposée par NUSSELT pour le film tombant :

$$e_F = \sqrt[3]{\frac{3\,\mu\,M'}{\rho g}} \qquad (3\text{-}1)$$

et celle de CARRE relative au film spiralé :

$$e_F = \sqrt[3]{\frac{2,8164\ \mu\ M'}{\rho g}} \qquad (3\text{-}2)$$

traduisent l'influence du mode d'alimentation sur cette grandeur.

Dans le cas d'une alimentation tangentielle, le film liquide est plaqué contre la paroi par l'accélération horizontale. Cette diminution de l'épaisseur du film ne peut qu'accroître l'efficacité de la colonne.

3-1-3 - EVOLUTION DE L'ECOULEMENT.-

A partir de photographies, LARRANAGA a pu déterminer l'évolution de l'écoulement tout le long de la colonne pour chaque débit ou vitesse d'entrée V_e, ainsi que la hauteur de colonne siège du film spiralé (hauteur efficace).

Il propose de caractériser l'écoulement spiralé par les équations :

$$\left.\begin{aligned} x &= R \cos t' \\ y &= -R \sin t' \\ z &= z_A - p't' \end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}3)$$

avec $p' = R \cotg \alpha$ = pas de l'hélice

où α = angle que forme l'écoulement avec la verticale.

L'angle α de l'écoulement varie en fonction de la hauteur de la colonne (ou de la distance à l'alimentation) et du débit du liquide (ou de la vitesse d'entrée).

Le traitement mathématique de ses résultats expérimentaux a conduit aux expressions :

$$z_{Sp} = 77,1184 - 0,704167\ Re_L^{0,589474} = -(h_{Sp} - 70) \qquad (3\text{-}4)$$

avec z_{Sp} = hauteur spiralée (cm)

h_{Sp} = hauteur siège du film spiralé mesurée à partir de l'alimentation (c

$$Re_L = \frac{4\Gamma}{\mu} = \frac{4\,L'}{\mu\pi d}$$

L'angle α de l'écoulement est obtenu par l'expression :

$$\cotg \alpha = \varepsilon + B \left(\frac{1}{z - z_{Sp}}\right)^A$$

avec :

$$A = 2{,}1128043 \cdot 10^{-5}\, Re_L^{1{,}136968} + 2{,}116474$$

$$B = 18096{,}06 \cdot 10^{2{,}01517 \cdot 10^{-4} Re_L} - 19596{,}9$$

$$\varepsilon = - 595{,}034 \left(\frac{1}{Re_L + 1112{,}5}\right)^{0{,}64406}$$

Les figures 3-1 et 3-2 représentent l'élévation du liquide au-dessus de l'alimentation et la hauteur efficace pour différentes valeurs du débit liquide.

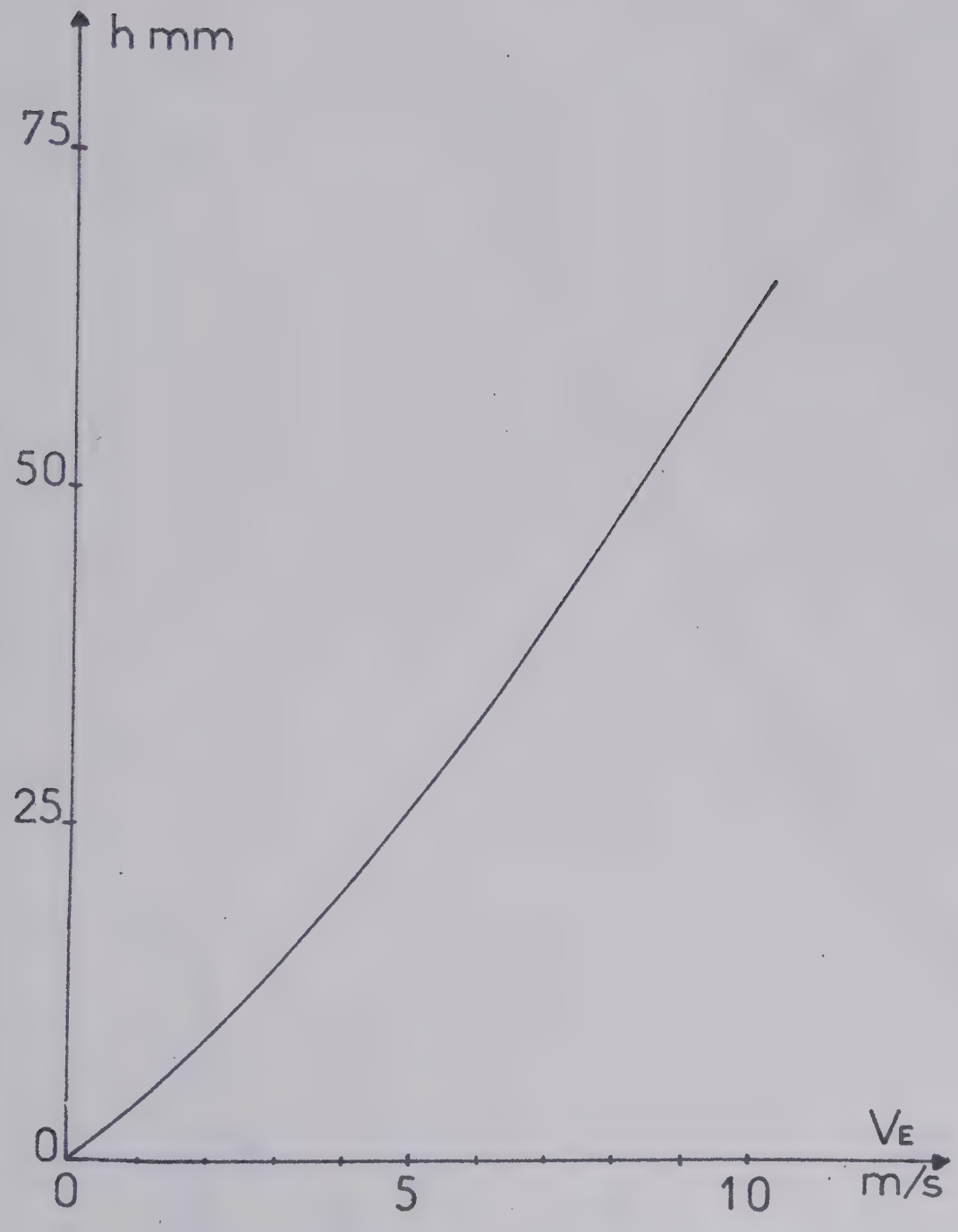
3-2 - HYDRODYNAMIQUE DE LA COLONNE.-

Les limites d'utilisation d'une colonne siège d'un écoulement liquide-gaz à contre courant sont en général définies par :

- les conditions d'engorgement
- les conditions de mouillage total
- les pertes de charge à l'entrée

(qui fixent l'énergie de pompage du liquide)

FIG 3.1 Elévation du liquide audessus de l'alimentation



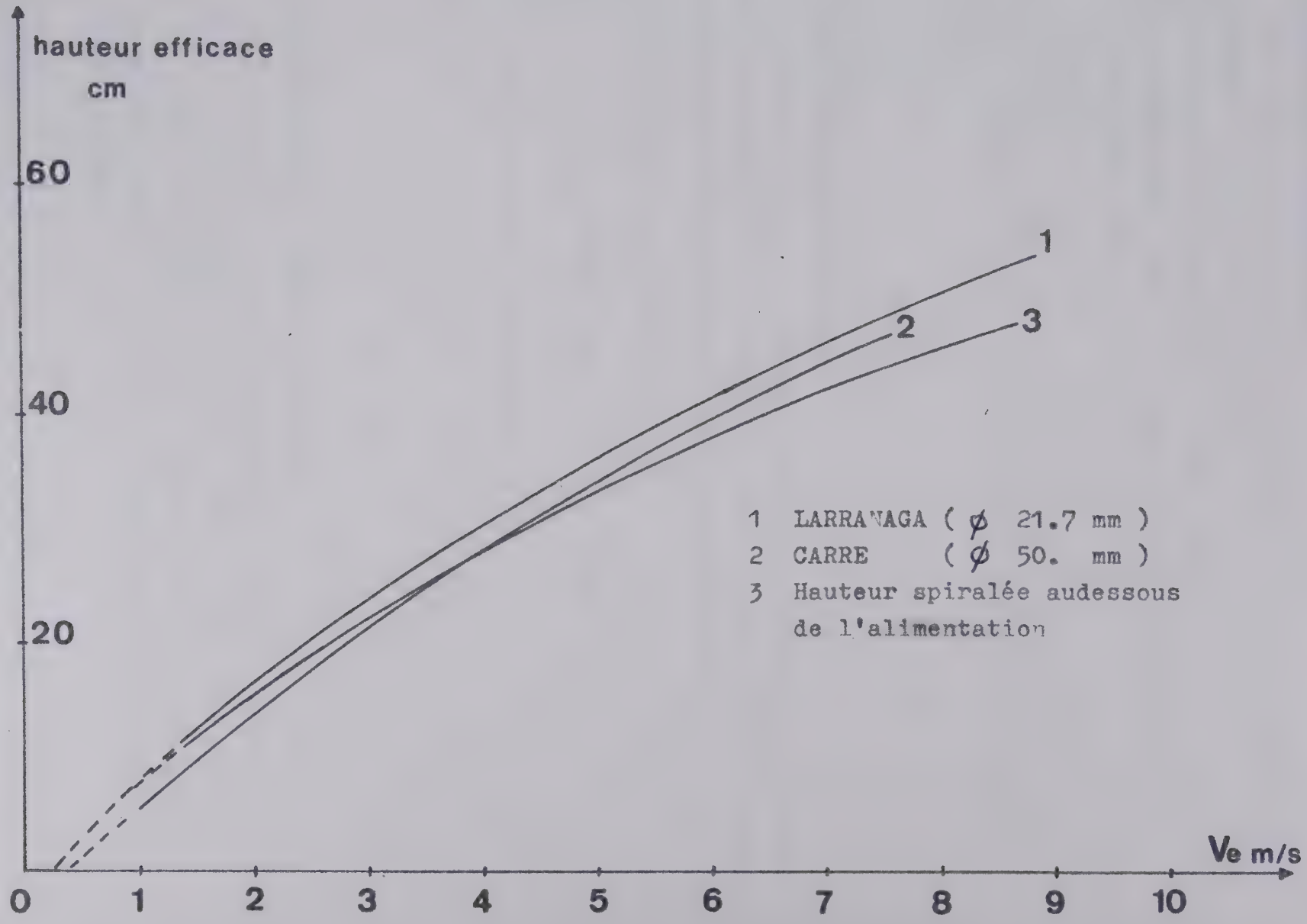


FIG 3.2 Hauteur efficace

3-2-1 - CONDITIONS DE L'ENGORGEMENT.-

Les conditions de l'engorgement ont été déterminées par LARRANAGA à partir de mesures des pertes de charge dans la colonne. Ces pertes, bien que faibles, ont permis de fixer les points de charge (début de rétention du liquide) et les points d'engorgement (rétention totale du liquide) pour différentes valeurs du débit liquide (Fig. 3-3).

Le point d'engorgement dans les colonnes à parois mouillées dépend de l'épaisseur du film et surtout des perturbations de surface. Ceci explique que les conditions d'engorgement soient repoussées dans le cas de l'alimentation tangentielle.

3-2-2 - CONDITIONS DE MOUILLAGE TOTAL.-

Le mouillage total de la colonne peut être représenté par le paramètre Γ, taux de mouillage, qui est le rapport du débit de liquide (m^3/h) au périmètre mouillé. Les valeurs expérimentales déterminées par LARRANAGA sont :

- Taux de mouillage minimum :

$$\Gamma_m = 0,0367 \ m^3/h.m \quad (Q_L = 2,422 \ l/h)$$

- Taux de mouillage + bonne efficacité :

$$\Gamma = 0,0476 \ m^3/h.m \quad (Q_L = 3,138 \ l/h)$$

3-2-3 - PERTES DE CHARGE A L'ENTREE (Fig. 3-4).-

L'introduction du liquide à grande vitesse suppose une différence de pression entre la chambre d'alimentation et la colonne. Cette perte de charge peut être une limite à l'intérêt de ce type d'alimentation puisqu'elle est en général assurée par la pompe de circulation du liquide dont la consommation d'énergie doit être faible.

3-3 - AIRE DE TRANSFERT (Fig. 3-5).-

Dans tous les travaux de recherche effectués dans des colonnes à parois mouillées alimentées par débordement, l'hypothèse est faite que l'aire offerte aux transferts entre les phases liquide et gazeuse était l'aire de la paroi intérieure du tube. Cette valeur peut être exprimée par unité de volume :

$$a_p = \frac{\text{aire de transfert}}{\text{volume de colonne}} = \frac{\text{aire de paroi}}{\text{volume de colonne}} = \frac{4}{d}$$

Les résultats expérimentaux de CARRE montrent que l'aire de transfert peut valoir jusqu'à 3 fois l'aire de paroi dans le cas d'une alimentation par débordement ($Re_L = 10000$) et que l'accroissement est beaucoup plus important dans le cas de l'alimentation tangentielle (jusqu'à 5 fois pour $Re_L = 4500$).

Les valeurs expérimentales ont été traduites par LARRANAGA sous la forme de la relation :

$$\frac{a}{a_p} = 1 + B \cdot (C)^{(D)^{\left(\frac{Re_L}{320} - 1\right)}}$$

avec : a = aire de transfert (m^2/m^3)

a_p = aire de paroi (m^2/m^3)

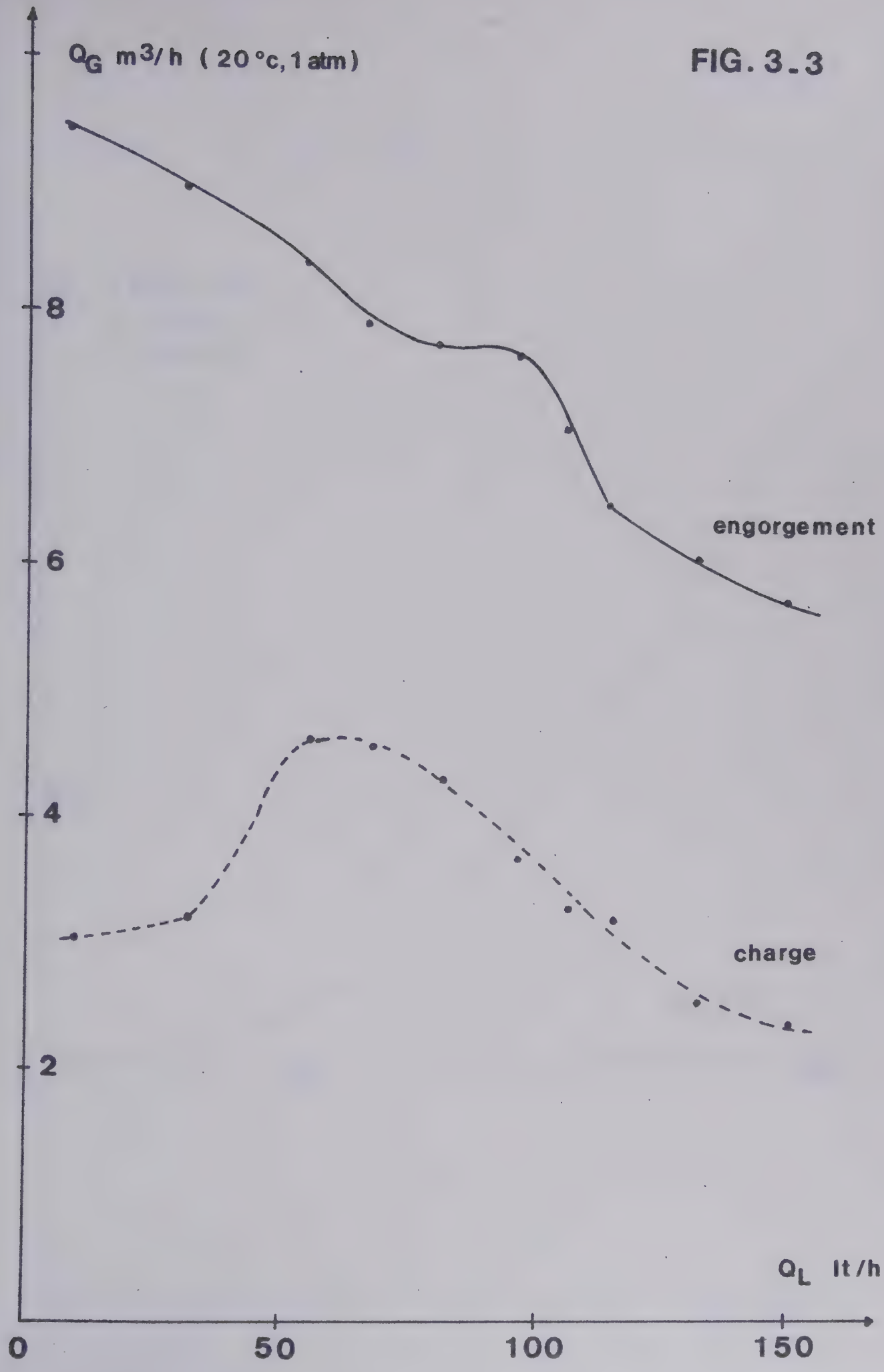
$B = 2,9179$

$C = 0,0880729$

$D = 0,67933689$

LARRANAGA constate pour sa part une similitude entre les variations de l'angle d'écoulement α et de l'aire de transfert. L'aire de transfert varie donc avec les conditions d'écoulement du liquide.

FIG. 3.3



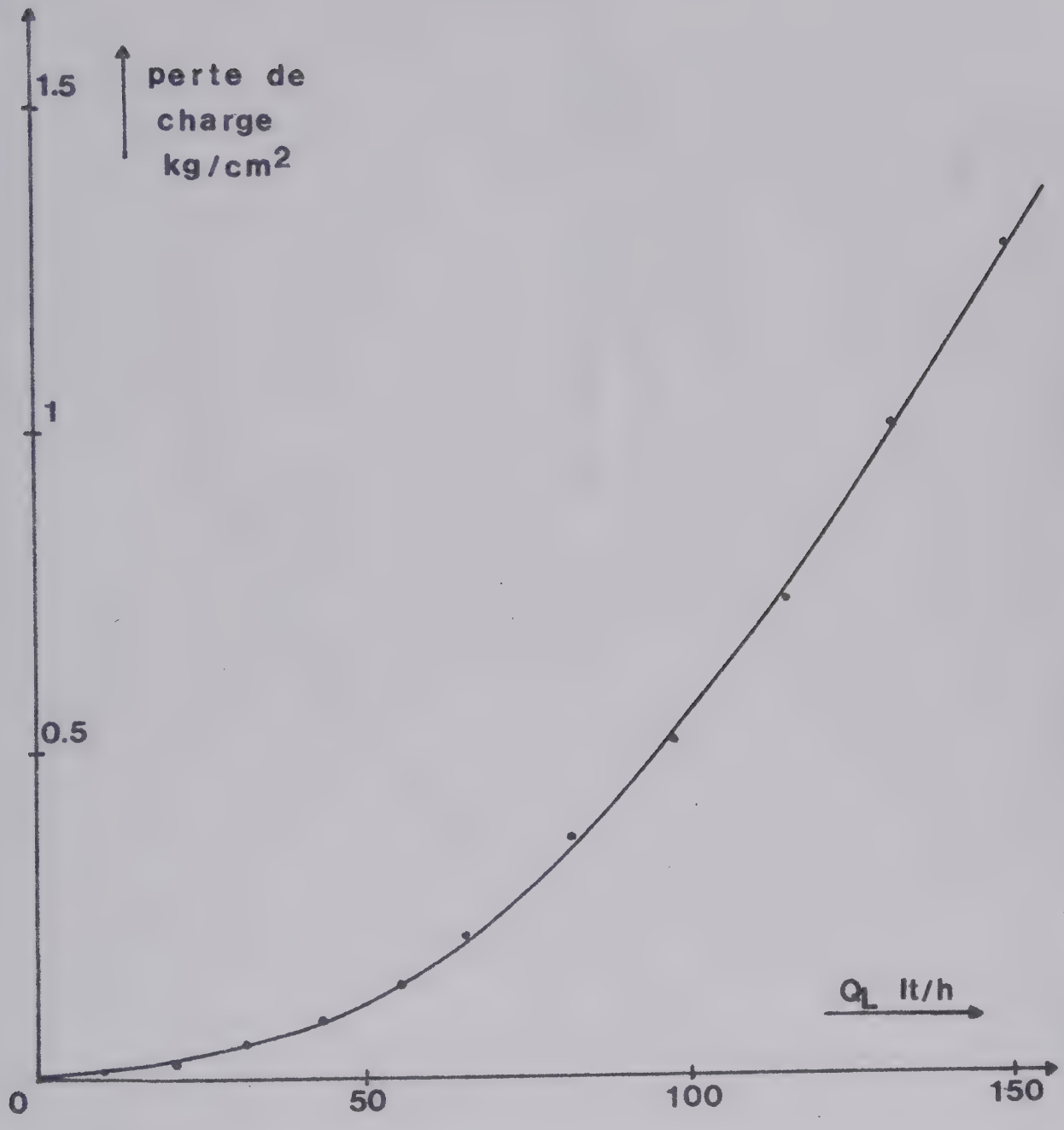
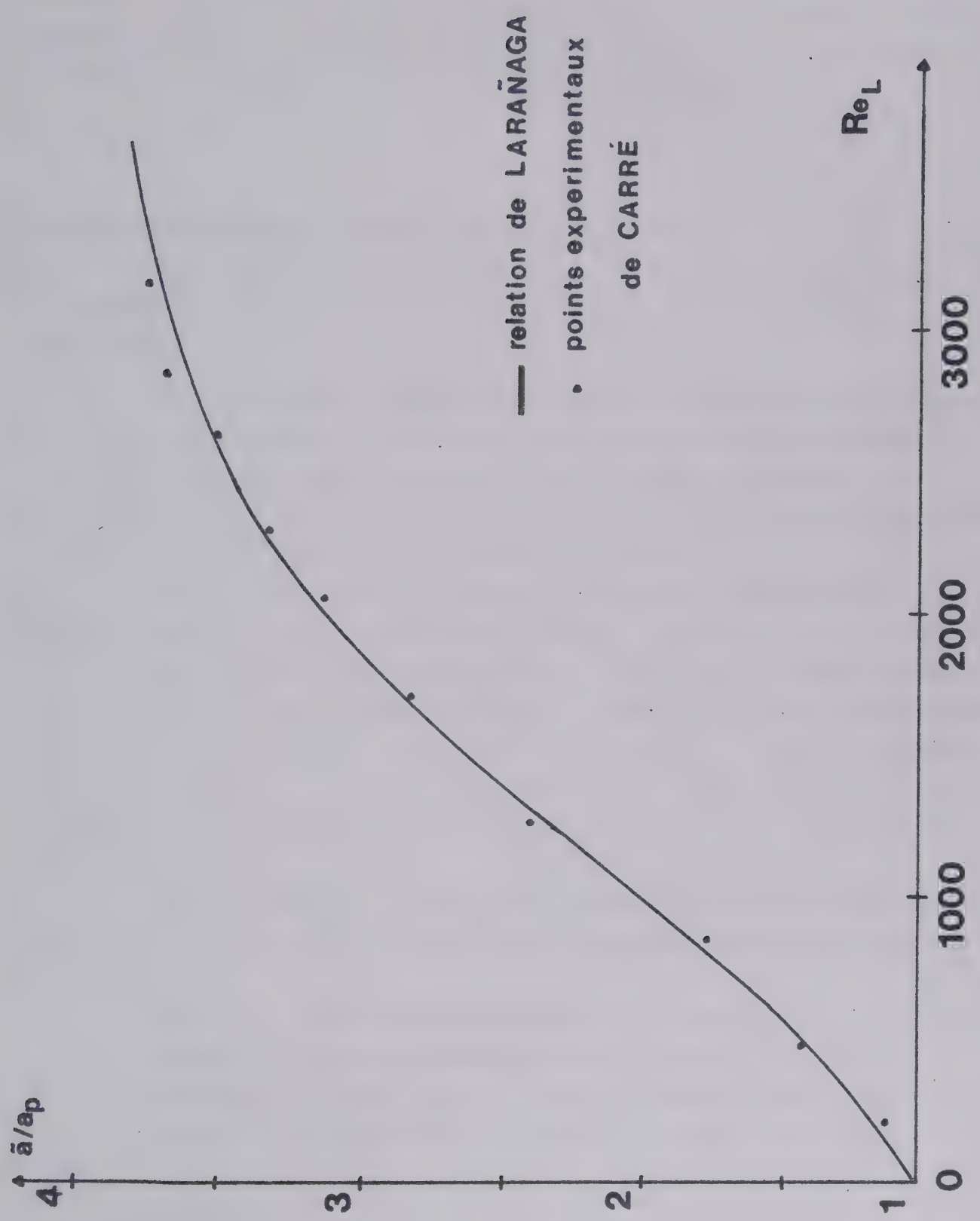


FIG 3.4

FIG 3.5 AIRE DE TRANSFERT DU FILM SPIRALÉ



De plus, la détermination de l'aire globale de transfert sur toute la colonne pour différents débits de liquide et de gaz fait apparaître une influence du débit de gaz (Re_G) d'autant plus importante que le débit liquide augmente. L'accroissement de l'aire de transfert serait dû dans ce cas à l'amplification des perturbations à la surface du liquide.

3-4 - CORRELATIONS RELATIVES AUX COEFFICIENTS DE TRANSFERT.-

Les corrélations que nous reportons ici sont déduites de valeurs expérimentales obtenues dans des colonnes à parois mouillées alimentées par débordement.

Les corrélations relatives aux transferts de matière ne pourraient en aucun cas être appliquées lors de notre étude. En effet, les coefficients de transferts k_G dans la phase gazeuse sont valables dans la mesure où il y a transfert en présence d'un inerte. Dans le cas de l'absorption d'une vapeur pure, la résistance au transfert dans la phase gazeuse est nulle.

Dans la phase liquide, le calcul du coefficient de transfert k_L suppose connus le régime de l'écoulement (Re) et le coefficient de diffusion D_L. Dans le cas de l'alimentation tangentielle, la colonne est le siège d'une série d'écoulements différents et les perturbations dans le liquide sont importantes. Enfin, dans le cas particulier de l'absorption de vapeur d'eau par une solution aqueuse de bromure de lithium, la seule valeur qu'il soit possible d'estimer avec suffisamment de précision est le coefficient de diffusion pour des dilutions infinies.

Pour ces multiples raisons, nous résumerons l'ensemble de ces corrélations sous forme de tableaux sans détailler davantage la façon dont elles ont été élaborées :

Tableau 3-1 : Coefficient de transfert de matière côté gaz
Tableau 3-2 : Coefficient de transfert de chaleur côté gaz
Tableau 3-3 : Coefficient de transfert de matière côté liquide
Tableau 3-4 : Coefficient de transfert de chaleur côté liquide

TABLEAU 3-1

Coefficient de transfert de matière côté gaz

Equation générale : $Sh_G \left(\frac{P_{GM}}{P_T}\right)^A = B \, (Re_G)^C \, (Sc_G)^D \, \left(\frac{d}{Z}\right)^E$

A	B	C	D	E	Conditions d'utilisation	Référence
1	0,023	0,83	0,44	0	$2000 < Re_G < 35000$	35
1	0,02	0,83	0,44	0	$1030 < Re_G < 17870$	36
0,83	0,021	0,83	0,44	0	$2390 < Re_G < 9095$	37
0	0,5	1	1	1	$Re_G < 2100$; $\frac{d}{Z} < 4,5$	38
0	1,62	1/3	1/3	1/3	$Re_G < 2100$; $\frac{d}{Z} > 13$	38
0	0,03	0,75	0,5	-1	$Re_G > 2100$	38
0	0,04	0,75	0,5	0	$Re_G > 5000$	39
0	0,00645	1	1/3	0	$3000 < Re_G < 6000$	40
0	0,034	0,8	0,3	0	$7300 < Re_G < 27000$	41
$Sh_G \left(\frac{P_{GM}}{pT}\right) = 0,0065 \, Re_G^{0,83} \, Re_L^{0,15}$					Films avec rides ; $25 < Re_L < 1000$	42
$Sh_G \left(\frac{P_{GM}}{pT}\right) = 0,013 \, (Re_G)^{0,83}$					Films sans rides ; $Re_L < 1000$	42
$Sh_G = 0,107 \, Re_G^{0,9} \quad G \, \left(\frac{Z}{d}\right)^{-0,5}$					Condensation ; $100 < Re_G < 2400$	43

TABLEAU 3-2

Coefficient de transfert de chaleur côté gaz

Equation générale $Nu_G = A\,(Re_G)^B\,(Pr_G)^C$

A	B	C	Conditions d'utilisation	Référence
0,023	0,8	0,4	$Re_G > 2100$	44
0,025	0,8	0,4	$1030 < Re_G < 17870$	36
0,12	0,56	0	Condensation ; $100 < Re_G < 2400$	45
$\left(\frac{h_G}{C_G G}\right)\left(\frac{P_{GM}}{P_T}\right)^{0,22} Pr_G^{2/3}\, Re_G^{0,2} = 0,025\left(1 + \frac{0}{2}\right)$			$2390 < Re_G < 9095$	46

TABLEAU 3-3

Coefficient de transfert de matière côté liquide

Equation générale : $Sh_L = A \cdot Re_L^{\,B}\, Sc_L^{\,C}\, \left(\frac{\zeta}{Z}\right)^D$

A	B	C	D	Conditions d'utilisation	Référence
0,725	0,33	0,5	0,5	$Re_L^{2/3}\, Sc_L^{2/3}\, \left(\frac{\zeta}{Z}\right)^{1/2} > 2,62$	47
1,79	-0,33	0	0	$Re_L^{2/3}\, Sc_L^{2/3}\, \left(\frac{\zeta}{Z}\right)^{1/2} < 2,62$	47
1,39	0,33	0,5	0,5	$100 < Re_L < 2100$	48
1,72	0,111	0,33	0,33	$Re_L < 100$	49
$7,7 \cdot 10^{-5}$	1	0,5	0	$Re_L > 300$	50

TABLEAU 3-4

Coefficient de transfert de chaleur côté liquide

Equation générale $h_L = A \left(\frac{\Gamma}{\mu}\right)^n$

Régime	Laminaire	Laminaire - Ondulé	Turbulent
A	$(\lambda^3 g/3\nu^2)^{1/3}$	$0,606\ (\lambda^3 g/\nu^2)^{1/3}$	$6,61.10^{-3} \left(\frac{\lambda^3 g}{\nu^2}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\alpha T}\right)^{0,6}$
n	- 1/3	- 0,22	+ 0,4
Référence	51	51	52

RAMM[53] lors de l'absorption d'ammoniac par de l'eau propose les relations :

$$Nu_L = 0,67\ (Re_L)^{0,11}\ (Pr_L)^{0,33}\ \left(\frac{\nu_{red}}{L}\right)^{0,33} \qquad \text{pour } Re_L < 2300$$

$$Nu_L = 0,01\ (Re_L)^{0,33}\ (Pr_L)^{0,33} \qquad \text{pour } Re_L > 2300$$

où : ν_{red} = épaisseur réduite du film

$Nu = \frac{\alpha \nu_{red}}{\lambda}$ = nombre de NUSSELT pour le film

3-5 - ABSORPTION ET DESORPTION DE VAPEUR D'EAU PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES DE BROMURE DE LITHIUM.-

ROZENFELD et PANIEV[54] ont étudié sur pilote les possibilités du couple eau - bromure de lithium en réfrigération : une solution pauvre en bromure est préchauffée et atomisée dans un générateur. La vapeur est libérée des gouttelettes liquides et passe par l'intermédiaire d'une vanne de détente dans un absorbeur. La solution concentrée obtenue dans le générateur est refroidie puis atomisée dans l'absorbeur où elle absorbe la vapeur. Le cycle est complété en retournant la solution diluée au générateur.

D'après ces auteurs l'absorption est très rapide dans une zone de 15 à 20 mm des jets et atteint une saturation suffisante à 300 - 450 mim des jets, selon le degré de pré-refroidissement. La concentration de la solution de bromure dans le générateur est pratiquement instantanée.

Ces mêmes auteurs[55] ont repris l'étude de l'absorption et de la désorption de vapeur d'eau par des solutions contenant environ 60 % en masse de bromure de lithium, ces deux phénomènes se déroulant à pression constante et adiabatiquement par atomisation. Ils concluent à la très grande rapidité des transferts près des jets. Bien que les concentrations et les températures aient été mesurées dans l'appareillage, aucune corrélation concernant les transferts de matière n'est proposée par ces auteurs.

3-6 - CONCLUSIONS.-

Malgré de nombreux avantages, les colonnes à parois mouillées, si elles sont utilisées largement au niveau de la recherche (humidification, refroidissement de gaz ou de liquide, vaporisation, condensation, ...), sont rejetées pour des applications industrielles en raison de leur efficacité médiocre (aire de transfert faible). Les travaux de CARRE et LARRANAGA, relatifs à un nouveau mode d'alimentation de ces colonnes montrent qu'il est possible :

- d'augmenter l 'aire de transfert
- de réduire l'épaisseur du film liquide
- d'augmenter la turbulence du liquide et donc de favoriser le transfert de matière

Les masses volumiques et les viscosités des solutions que nous allons utiliser laissent prévoir une augmentation de l'aire de transfert et de la turbulence du film liquide moins importante que celle obtenue par ces auteurs. Cependant la rapidité des phénomènes de transferts signalée par ROZENFELD et PANIEV nous fait penser qu'une colonne à alimentation tangentielle peut être propre à assurer une bonne absorption et donc un bon coefficient de performance.

De plus, ce type d'appareil permet l'extrapolation pour des installations plus importantes car celles-ci ne nécessiteraient qu'une multiplication du nombre de tubes.

Enfin, le problème de l'énergie à fournir à la pompe de circulation du liquide pour assurer à celui-ci une vitesse d'entrée élevée ne se pose pas dans le cas de la pompe à chaleur à absorption puisque cette énergie peut être fournie par la détente de la solution pauvre entre haute et basse pression.

Afin de profiter du maximum de renseignements possible, nous avons décidé d'utiliser le même type de colonne que LARRANAGA (Ø intérieur 21 mm).

o

o o

- CHAPITRE 4 -

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

4-1 - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION PILOTE

4-2 - DETERMINATION DES CONDITIONS OPERATOIRES

4-3 - DEMARRAGE ET MISE EN REGIME

4-4 - LES DIFFICULTES RENCONTREES

Ce chapitre sera consacré à la description de l'installation pilote, au choix des conditions opératoires, au démarrage ainsi qu'à la mise en régime et enfin, aux difficultés rencontrées.

4-1 - INSTALLATION PILOTE (Fig. 4-1).-

Le manque de données relatives à l'absorption de vapeur d'eau par des solutions de bromure de lithium rendait difficile une estimation des performances d'un absorbeur de dimensions fixées. Une étude de l'absorbeur s'imposait donc : pour ce faire il a été nécessaire d'apporter une modification au cycle à absorption et de faire fonctionner la pompe à chaleur en système ouvert. L'ouverture du cycle, effectuée entre le condenseur et l'évaporateur, facilite l'étude du phénomène d'absorption car elle permet de maintenir constantes les caractéristiques (débit, température, pression) des alimentations liquide et vapeur de la colonne. Dans ce cycle ouvert, la vapeur en provenance du séparateur est donc condensée et stockée.

Enfin, la suppression de l'échangeur thermique, remplacé par un réfrigérant sur le circuit de solution pauvre et un préchauffeur sur celui de la solution riche, rend possible le choix arbitraire du débit et de la température d'alimentation de la solution pauvre.

4-1-1 - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION.-

Les principaux appareils représentés sur la figure 4-1 sont les suivants :

- l'absorbeur
- le séparateur
- le condenseur pour la vapeur désorbée au séparateur (C_1)

- le condenseur pour la vapeur non absorbée dans la colonne (C_2)
- le condenseur pour le réfrigérant eau-glycol (C_3)
- le réfrigérant de la solution pauvre en provenance du séparateur (E)
- le générateur de vapeur ou évaporateur (G)
- la pompe de circulation de la solution riche (P_1)
- la pompe de circulation du réfrigérant (P_2)
- le stockage du fluide calorigène en provenance du séparateur (S_1)
- le stockage du fluide calorigène non absorbé (S_2)
- le stockage du réfrigérant glycolé (S_3)
- le stockage de la solution riche (S_4)
- les vannes de détente (V)

Toutes les parties de l'installation en contact avec les solutions de bromure ont été réalisées en acier inoxydable. Un test de corrosion pratiqué sur des échantillons d'acier inoxydable portant ou non des soudures, n'a révélé aucune variation du poids de ceux-ci et aucune attaque apparente au niveau des soudures.

Conditions du test :

Les échantillons sont plongés dans une solution à 60 % en masse de bromure chauffée à reflux total à 150°C pendant 72 heures. L'agitation de la solution est continue.

Les autres parties de l'appareillage sont construites en acier ordinaire.

Enfin, les différents appareils de l'installation, à l'exception des bacs S_1 et S_2, ont été calorifugés pour minimiser les pertes thermiques.

- La colonne d'absorption

Nous avons adopté comme absorbeur une colonne à paroi mouillée équipée d'un système d'alimentation tangentielle du liquide (Fig. 4-2).

Le liquide est introduit dans la colonne à travers deux orifices, diamétralement opposés, de 1 mm de diamètre. La section totale d'entrée est donc :

FIG 4.1 Installation pilote

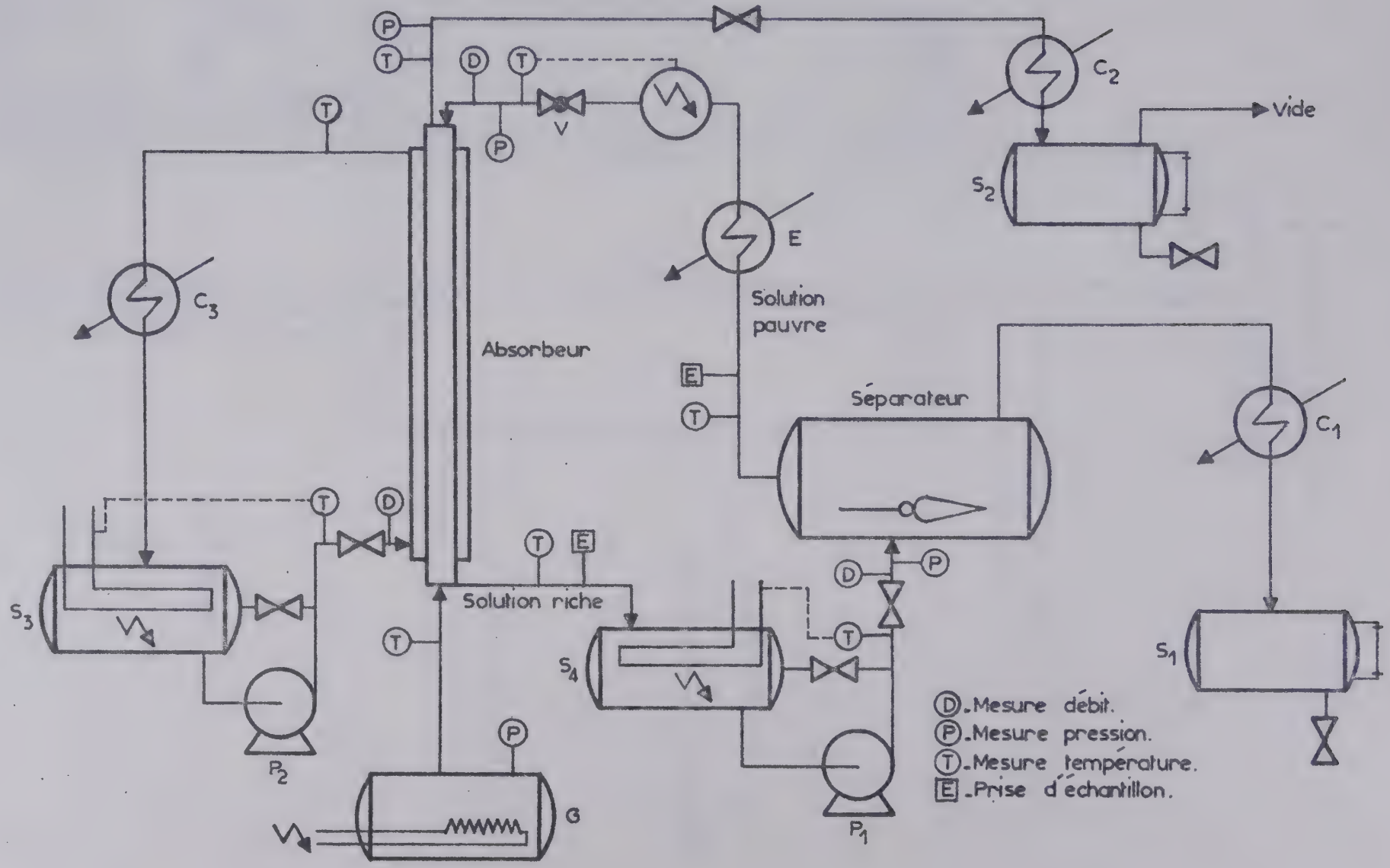
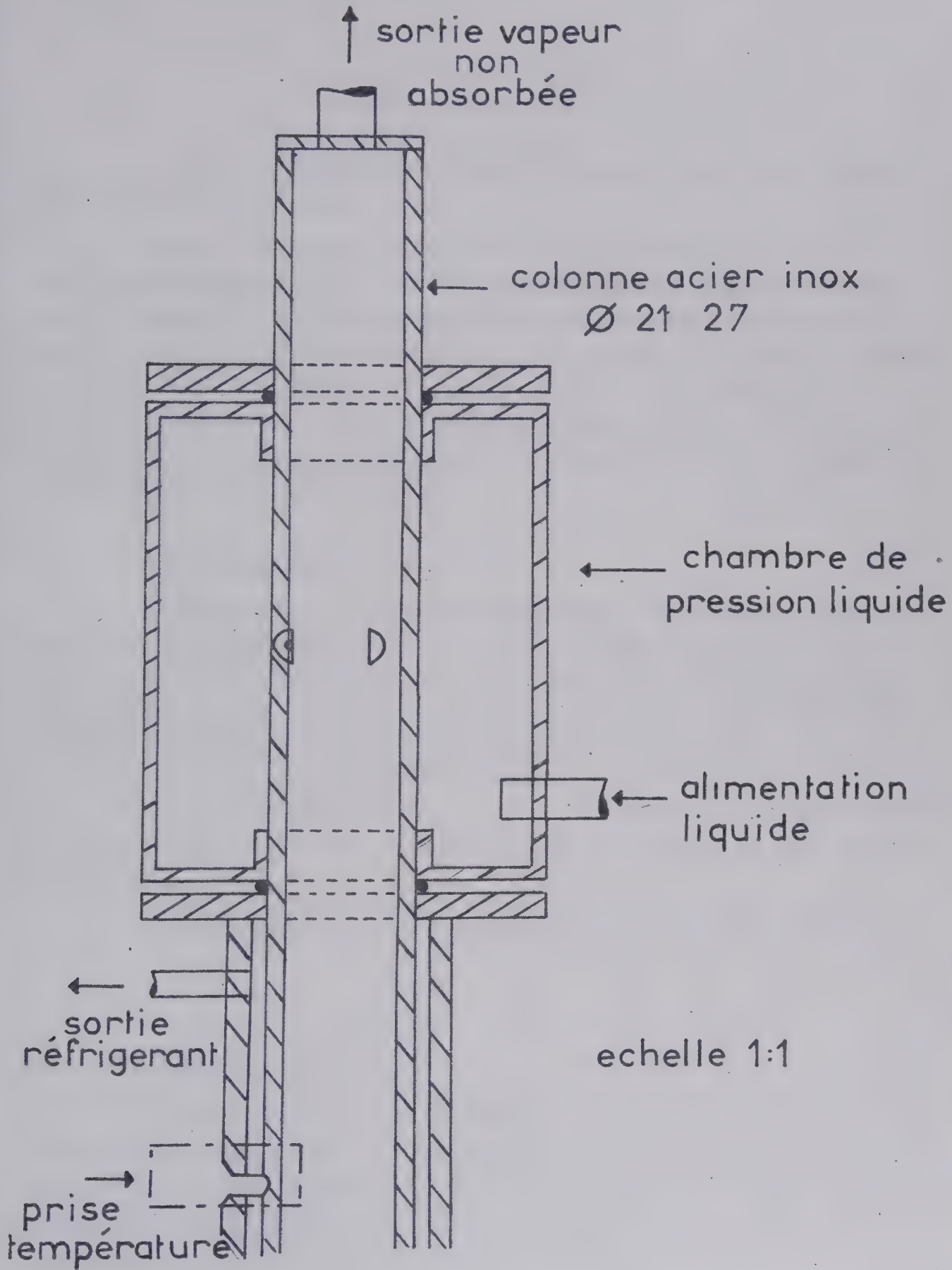


FIG 4.2


sortie vapeur
non
absorbée
colonne acier inox
Ø 21 27
chambre de
pression liquide
D
alimentation
liquide
sortie
réfrigerant
prise
température
echelle 1:1

$S_e = 1,57 \text{ mm}^2$ (Fig. 4-3-a)

La colonne a un diamètre intérieur de 21,7 mm (Ø extérieur = 26,9 mm) pour une hauteur de 2 mètres.

Le bas de la colonne (alimentation vapeur et sortie de la solution riche) est représenté sur la figure 4-4. L'évacuation des calories libérées lors de l'absorption se fait par circulation d'un réfrigérant (solution eau-glycol à 90 ou 100 % masse de glycol) dans l'espace annulaire formé par la colonne et un tube concentrique (Ø 33 - 42 mm) (Fig. 4-2). Le réfrigérant circule à contre-courant de la solution de bromure. La colonne ainsi que le reste de l'installation à l'exception du séparateur est calorifugée par une enveloppe de laine de verre de 20 mm d'épaisseur.

- Le séparateur (Fig. 4-5 et 4-6)

Le séparateur est constitué par une enceinte cylindrique (Ø 260 mm, hauteur 440 mm) formant une calandre autour de 12 tubes (Ø 21,7 - 26,9 mm). La solution est régénérée au contact des tubes dans lesquels circulent les fumées en provenance du brûleur. Une bonne circulation est assurée par une aspiration en sortie du collecteur de fumées. L'alimentation en gaz du brûleur est de la forme tout ou peu. Le débit de gaz est commandé par une électrovanne reliée à un régulateur 3 points (GETROSIST 96). La prise de température dans le séparateur est effectuée au moyen d'une sonde au platine placée dans un doigt de gant (précision $\pm$ 1°C).

Le séparateur est calorifugé au moyen de plaques piqual (20 mm).

- L'évaporateur (G)

L'évaporateur, de 450 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur, situé au bas de la colonne d'absorption est terminé par un tronc conique de 150 mm de hauteur. La puissance de chauffe est fournie par deux thermoplongeurs de 2 kW chacun dont l'un est asservi à un VARIAC. Aucun dispositif de contrôle de la température n'a été prévu au niveau de l'évaporateur.

- Bac de stockage de la solution riche (S_4)

La solution riche en provenance de la colonne d'absorption est stockée dans un bac (Ø 400 mm, longueur 1,50 m). Une résistance de 9 kW est prévue pour une montée en température rapide de la solution lors de la mise en régime.

Les problèmes de cristallisation imposent une régulation de température dans ce bac de stockage. Celle-ci est assurée par une résistance de 3 kW fonctionnant en tout ou rien (régulateur PHILIPS PLASTOMATIC II, échelle 0-200°C).

La solution riche est aspirée dans ce bac par une pompe CEM (NOVACEM COMPAX, 1 ch) à puissance réglable. Un pot "antipulsations" est prévu au refoulement de la pompe afin d'éviter les fluctuations de niveau dans le rotamètre situé entre le bac S_4 et le séparateur. A la sortie du pot, une vanne de by-pass permet le retour de tout ou partie de la solution riche vers le bac S_4.

- Le préchauffeur de solution riche

La solution riche provenant du bac S_4 circule dans un préchauffeur avant d'être introduite dans le séparateur.Ce préchauffeur (Ø 90 mm, hauteur 400 mm) est muni d'une résistance de 3 kW commandée en mode tout ou rien par un régulateur Philips plastomatic (échelle 0 - 300°C).

- Le préchauffeur de solution pauvre

A la sortie du séparateur, la solution pauvre est refroidie dans un échangeur en U (longueur 2 x 1 mètre, Ø 6-8 mm et Ø 12-17 mm) où l'eau circule à contre-courant dans l'espace annulaire.

La température de la solution pauvre avant l'entrée dans l'absorbeur est ajustée à la valeur fixée pour l'expérience par un préchauffeur constitué de 3 résistances (0,55 kW chacune) commandées en tout ou rien par un régulateur Philips plastomatic II (0 - 200°C).

FIG. 4.3b
prise de température

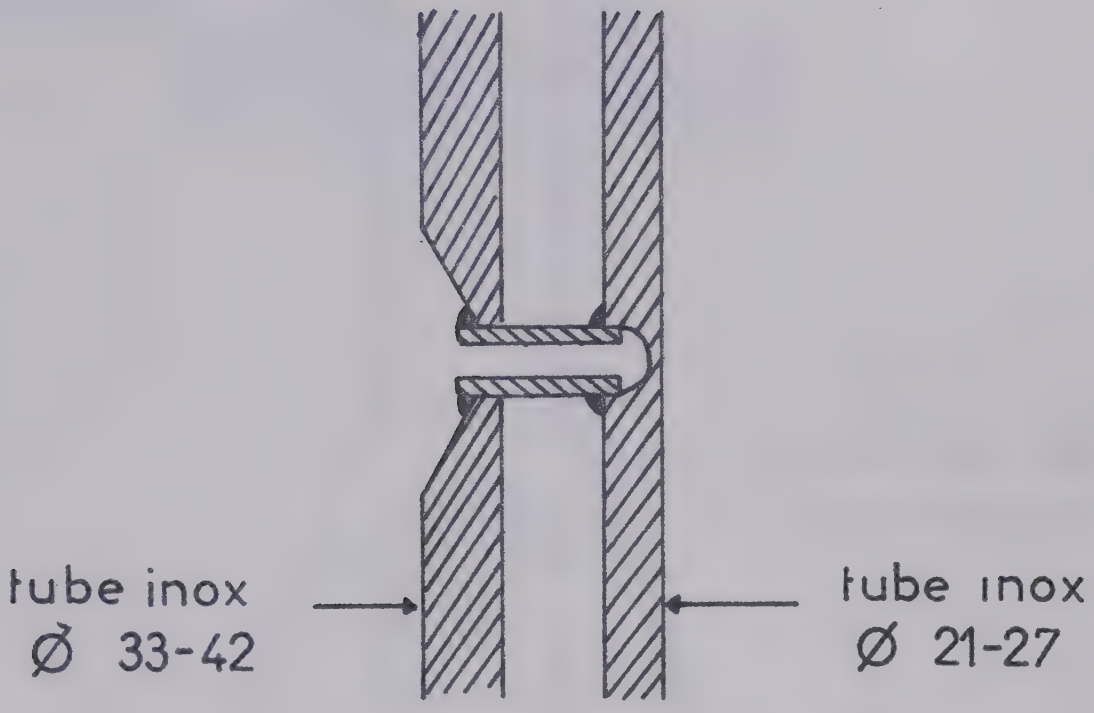
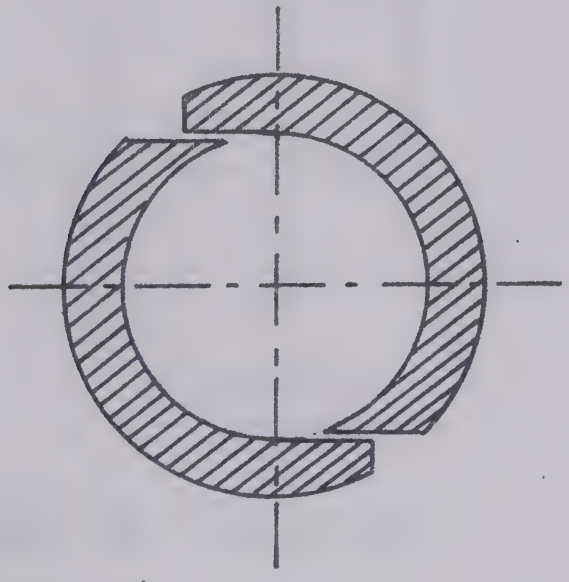


FIG 4.3a
distribution tangentielle
vue de dessus



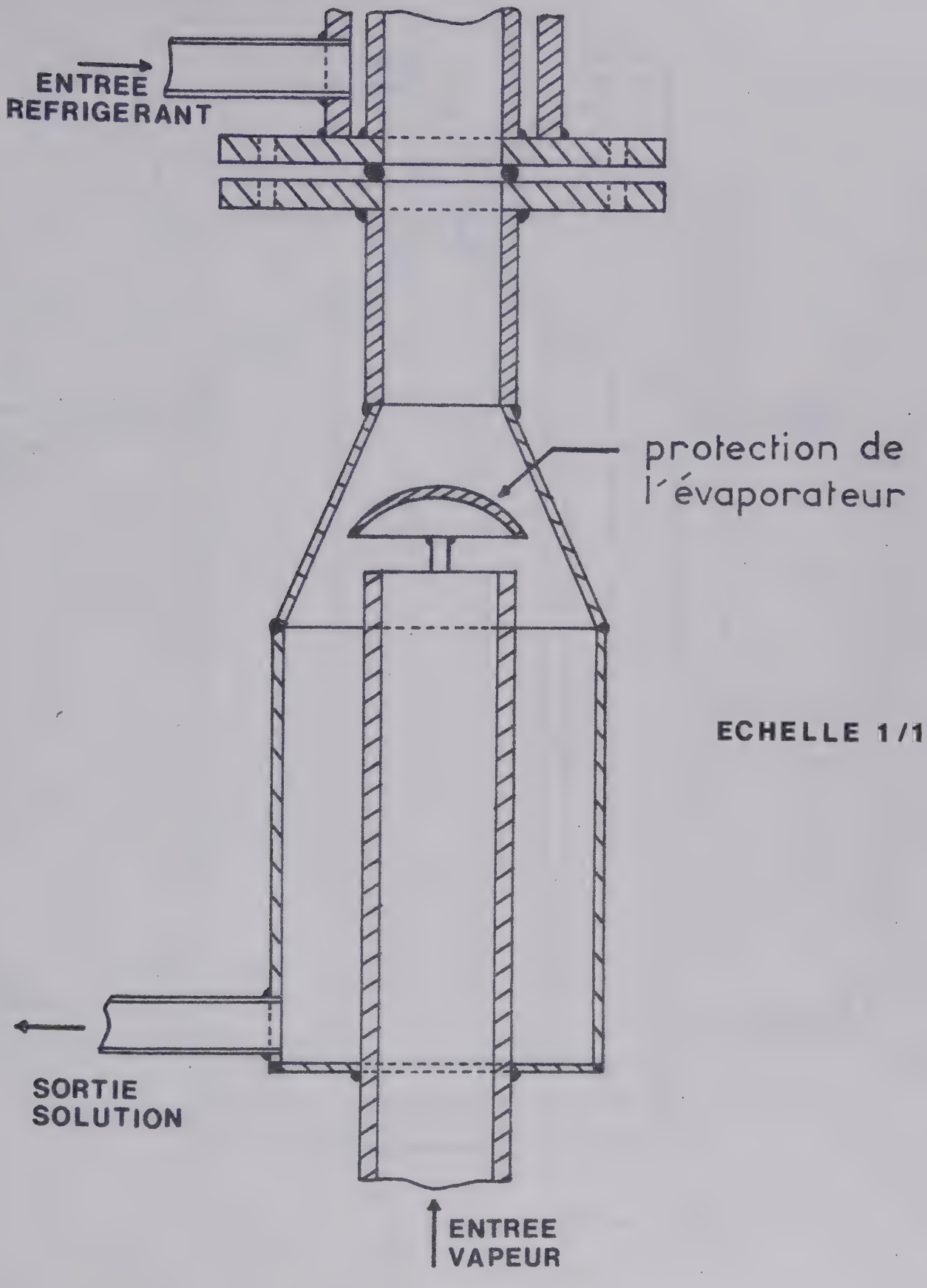
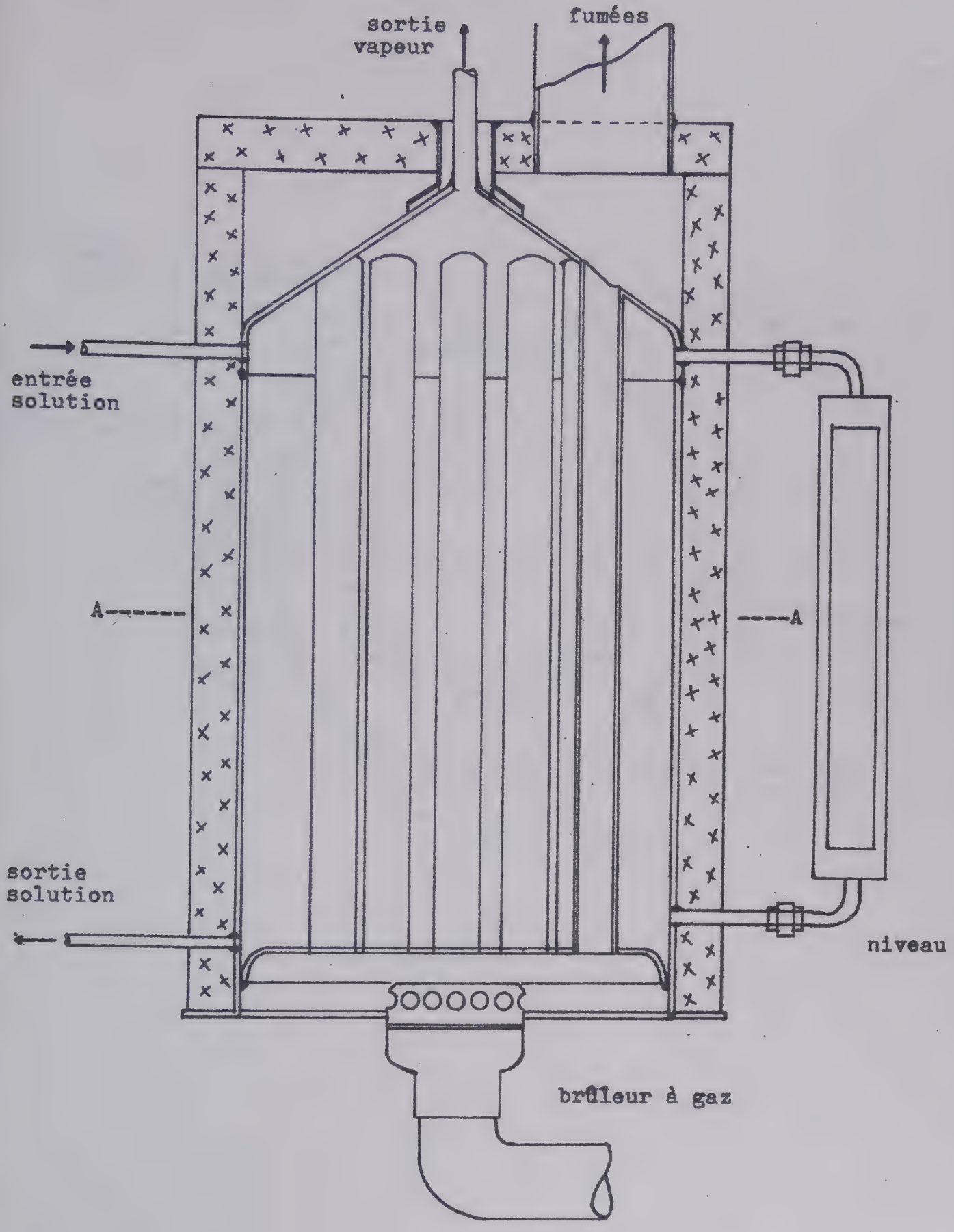


FIG 4.4 BAS DE COLONNE

FIG 4.5


sortie
vapeur
fumées
entrée
solution
A
A
sortie
solution
niveau
brûleur à gaz

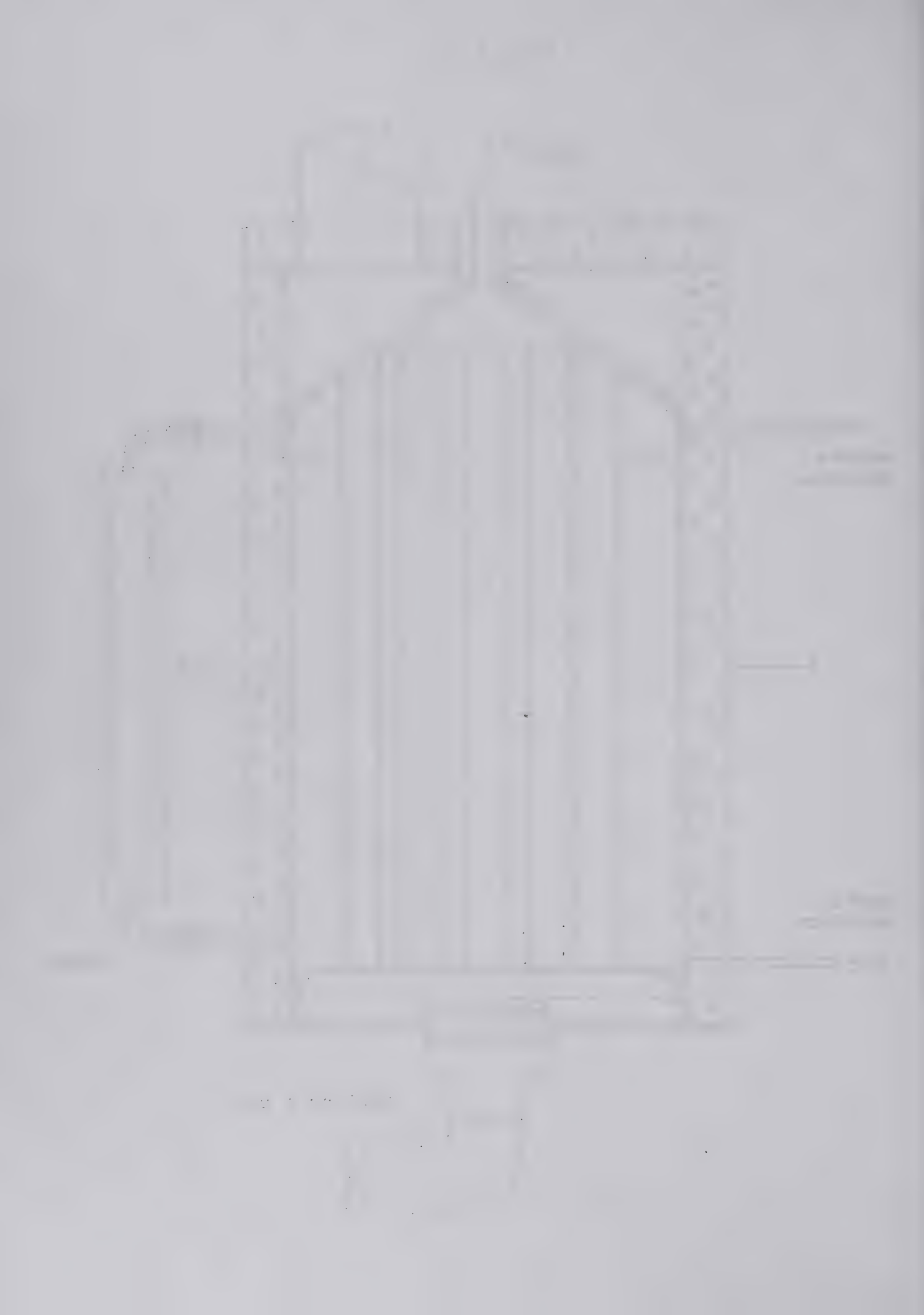
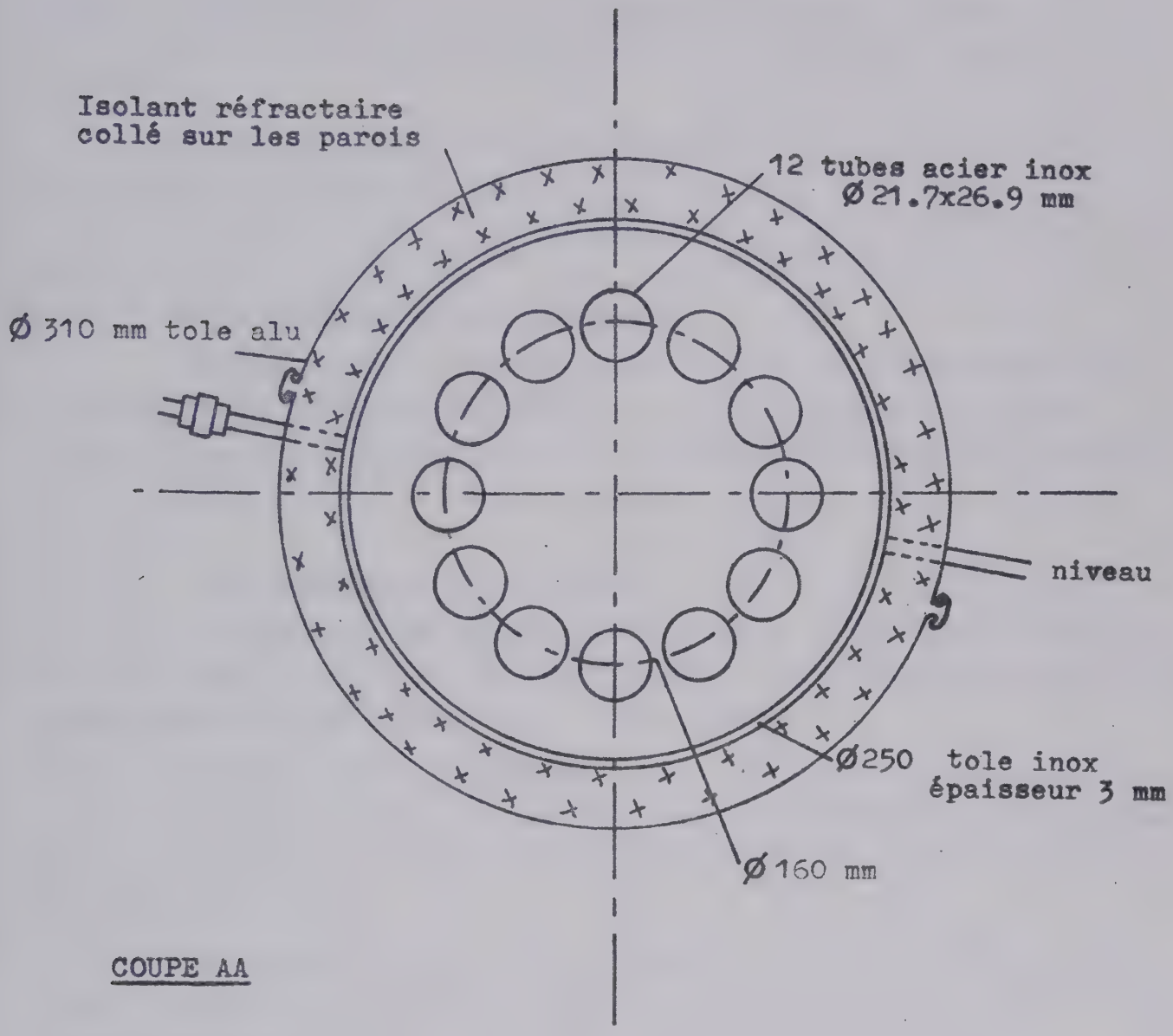


FIG 4.6



COUPE AA

- Le condenseur C_1 et le stockage S_1

La vapeur désorbée dans le séparateur est refroidie et condensée (C_1) dans un échangeur constitué par 2 tubes coaxiaux (longueur 1 mètre, ∅ 6-8 mm et ∅ 12-17 mm), l'eau de refroidissement circulant à contre-courant dans l'espace annulaire.

Le condensat est ensuite récupéré dans le bac S_1 afin de permettre un bilan matière précis sur le séparateur.

- Le condenseur C_2 et le stockage S_2

Ce condenseur et ce stockage, destinés à la vapeur non absorbée dans la colonne, ont des dimensions analogues à C_1 et S_1. La quantité de calorigène recueilli dans le bac S_2 permet une vérification du bilan matière sur l'absorbeur.

- Le condenseur C_3 et le bac S_3

Le réfrigérant qui circule dans l'enveloppe de la colonne d'absorption est aspiré dans le bac S_3 par une pompe SALMSON (1 ch). Le débit de réfrigérant est mesuré dans un rotamètre TURBO (0 — 2000 l/h).

Le bac S_3 (∅ 600 mm, longueur 1 m) est chauffé par une résistance de 9 kW. La température désirée, une fois atteinte, est maintenue à peu près constante par un thermoplongeur de 4,5 kW asservi en tout ou rien à un régulateur Philips plastomatic (0 - 200°C).

Un by-pass est prévu sur le refoulement de la pompe. Après circulation dans la calandre de l'absorbeur, le réfrigérant est refroidi et condensé au besoin dans le condenseur C_3, avant d'être retourné au bac S_3.

- La pompe à vide

L'efficacité de l'absorbeur n'étant pas prévisible, afin d'éviter l'accumulation de vapeur qui se traduirait par une augmentation de la pression et donc de la température d'évaporation, une pompe à vide a été prévue pour maintenir

constante la pression dans l'ensemble évaporateur - colonne d'absorption - stockage S_4 et pour la mise sous vide initiale.

La pompe (CELTIQUE à palettes, 1 ch, 400 t/mn) aspire dans le bac S_2. Un système de vannes sur l'aspiration permet de régler de façon satisfaisante le degré de vide dans l'installation.

4-1-2 - INSTRUMENTS DE MESURE.-

L'installation est équipée d'appareils de mesure de débit, de température et de pression.

4-1-2-1 - Températures

Les prises de température aux différents points de l'installation (Fig. 4a) ont été effectuées au moyen de thermocouples Fer-Constantan (Type Thermocoax 15/10/2) placés dans des doigts de gant. Les thermocouples sont tous montés en opposition avec un thermocouple de référence (température de la glace fondante). La colonne d'absorption fonctionnant sous vide, nous pouvions difficilement mesurer la température du liquide et de la vapeur tout au long de la colonne.

Un dispositif spécial (Fig. 4-3-b) a été prévu pour prendre la température de la paroi entre le réfrigérant et la solution en divers points de la colonne.

L'ensemble des thermocouples est relié à une centrale de mesure constituée par 3 appareils SCHLUMBERGER et une imprimante FACIT :

- Les thermocouples sont branchés sur un SCANNER qui permet 80 entrées différentes.

- La fréquence des mesures et l'ordre dans lequel elles sont effectuées sont commandés par le compact 33 DATA LOGGER relié au voltmètre et à l'imprimante.

- Les forces électromotrices en provenance du SCANNER sont mesurées par un voltmètre A 210 (Résolution 1 μV).

Cette "centrale de mesures" permet l'acquisition de 25 données par seconde, la présence d'un filtre éliminant toute fluctuation passagère pour l'obtention des valeurs moyennes des différentes forces électromotrices, ou leur conversion directe en degré Celsius.

4-1-2-2 - Débits

Les débits des solutions aqueuses de bromure de lithium et de glycol sont mesurés à l'aide de rotamètre de type TURBO. Tous les autres rotamètres sont de type BROOKS.

4-1-2-3 - Pressions

Deux manomètres placés sur l'éntrée et la sortie de la vapeur de la colonne d'absorption indiquent la valeur de la basse pression.

La valeur de la haute pression est mesurée à l'aide d'un manomètre placé entre le préchauffeur du séparateur et le séparateur.

4-1-3 - ANALYSE DES ECHANTILLONS.-

Le circuit basse pression devant être hermétique, les analyses d'échantillons ont été effectuées sur la solution pauvre en sortie du séparateur. Le titre de la solution riche en sortie de la colonne est alors calculé à partir des bilans sur l'absorbeur.

Nous avons jugé que la mesure de l'indice de réfraction de la solution pauvre était une méthode d'analyse suffisamment précise et rapide pour être retenue. Pour éviter la cristallisation, les échantillons prélevés sont pesés et dilués avec une quantité connue d'eau avant mesure de l'indice.

Nous avons préparé différentes solutions aqueuses de bromure (de 26 à 35 % en masse de bromure) afin d'établir la courbe d'étalonnage (Annexe A-1-2).

4-2 - DETERMINATION DES CONDITIONS OPERATOIRES.-

4-2-1 - DEBITS DE VAPEUR ADMISSIBLES DANS LA COLONNE.-

Les résultats de l'étude hydrodynamique menée par LARRANAGA[34] pour une colonne de même diamètre ont servi à l'estimation des débits maximum de vapeur admissibles dans l'absorbeur.

En effet, pour des débits de liquide compris entre 10 et 50 kg/h, la limite d'engorgement est atteinte pour des vitesses d'entrée du gaz de l'ordre de 8 m/s. Bien que les solutions utilisées dans notre étude aient une masse volumique plus élevée et que les conditions d'engorgement soient sans doute repoussées, nous avons adopté cette valeur comme limite supérieure de la vitesse d'entrée de la vapeur dans la colonne. La vitesse d'entrée dans la colonne est déterminée à partir du volume spécifique v de la vapeur à la température d'évaporation considérée, du débit D_v de vapeur et de la section de passage s :

$$v_{EG} = \frac{v}{s} D_v$$

v_{EG} (m/s) ; v (m^3/kg) ; S (m^2) ; D_v (kg/s)

avec :

$$S = \frac{\pi d_i^2}{4} = \frac{\pi}{4} (21,7)^2 \, 10^{-6}$$

$$S = 3,698.10^{-4} \; m^2$$

Le tableau 4-1 donne la vitesse d'entrée de la vapeur à différentes températures de l'évaporateur pour un débit égal à 1 kg/h.

TABLEAU 4-1

T_E	70°C	75°C	80°C
v_{EG} (m/s)	3,81	3,12	2,58

La vitesse d'entrée augmentant rapidement lorsque T_E diminue, nous avons décidé de limiter la température à l'évaporateur entre les valeurs suivantes :

$$70° \leqslant T_E \leqslant 80°C$$

Des températures à l'évaporateur plus basses impliqueraient des débits de vapeur faibles, donc des débits de liquide qui seraient insuffisants pour l'obtention d'une hauteur spiralée du film liquide notable.

Nous avons adopté comme valeurs maximum des débits de vapeur :

$D_v = 2$ kg/h pour $T_E = 70°C$

$D_v = 2,2$ kg/h pour $T_E = 75°C$

$D_v = 3$ kg/h pour $T_E = 80°C$

et pour valeur minimum $D_v = 1$ kg/h.

4-2-2 - PREVISION DES EXPERIENCES.-

Le but de cette série de manipulations était de déterminer l'efficacité de l'absorbeur à alimentation tangentielle. Nous avons choisi de faire varier les paramètres suivants :

- température à l'évaporateur
- débit de solution pauvre ou débit de vapeur
- sous refroidissement de la solution pauvre
- température de revalorisation

Les conditions opératoires pour une expérience étaient déterminées comme suit :

- choix d'une température d'évaporation, celle-ci fixe la basse pression et la valeur maximum du débit de vapeur ;

- choix d'un débit de vapeur ;

- choix d'une température de revalorisation, c'est-à-dire de la température de sortie du réfrigérant qui circule dans l'enveloppe de la colonne (T_{26}) ;

- la température de sortie de la solution (T_{10}) devant être supérieure d'une dizaine de degrés à la température de revalorisation, le titre X_R de la solution riche est fixé par la basse pression et T_{10}. (Hypothèse : sortie bouillante de la solution riche) ;

- Ayant choisi un écart de 10° entre les points d'ébullition de la solution riche et de la solution pauvre, le titre X_p de la solution pauvre est calculé ;

- les valeurs de X_p, X_R et D_v déterminent l'importance du débit de solution pauvre :

$$L = D_v \frac{X_R}{X_p - X_R}$$

- la solution pauvre peut être introduite dans l'absorbeur bouillante ou sous-refroidie de quelques degrés. La valeur T_{16} choisie pour le température de l'alimentation est maintenue à peu près constante par la régulation située entre le séparateur et l'absorbeur ;

- l'importance du débit de solution pauvre permet d'estimer la perte de charge nécessaire entre la chambre d'alimentation du liquide et la colonne et donc la valeur de la haute pression .

Dans le cas de faibles débits liquides, nous avons choisi d'opérer sous la pression atmosphérique dans la partie "haute pression". Pour dés débits plus élevés, la haute pression a été fixée à deux bars. Nous n'avons pas fait varier la valeur de la haute pression car les opérations de séparation calorigène - absorbant et de condensation du calorigène désorbé ne présentent aucune difficulté particulière et mettent en oeuvre des appareillages connus.

- La haute pression et le titre X_p de la solution pauvre permettent de déterminer la température de consigne au séparateur (T_8).

- La mesure du titre X_S de la solution contenue dans le bac de stockage (sous basse pression) permet de déterminer la température de consigne dans ce bac. Il ne faut pas que la solution contenue dans le stockage entre en ébullition, ce qui aurait pour effet de refouler la solution riche dans la colonne.

4-3 - DEMARRAGE ET MISE EN REGIME.-

- La température de revalorisation étant fixée, il est nécessaire d'assurer le préchauffage du réfrigérant et son maintien à la température désirée. Dès que la température est atteinte, le réfrigérant est autorisé à circuler dans l'enveloppe de la colonne.

- La pompe à vide permet d'atteindre rapidement la basse pression désirée dans l'ensemble évaporateur - absorbeur. La pression étant établie, le chauffage est mis en route à l'évaporateur.

- La solution riche est pompée dans le bac de stockage, préchauffée et admise au séparateur, où le calorigène est désorbé. Tant que l'évaporateur n'a pas commencé à produire de la vapeur, le séparateur peut fonctionner sous pression atmosphérique, ce qui diminue la température de séparation.

- La solution pauvre est admise dans la colonne dès que la production de vapeur est établie. Il est alors parfois nécessaire de changer la température de consigne au séparateur si l'importance du débit de solution pauvre implique une haute pression supérieure à la pression normale. Des manipulations de la vanne située entre le séparateur et l'absorbeur d'une part et de la vanne située entre le séparateur et le condenseur C permettent de maintenir à la fois la valeur du débit liquide et la pression dans le séparateur.

- L'observation des témoins de régulation (préchauffage de la solution pauvre avant l'entrée dans la colonne, stockage du réfrigérant ....) permet d'ajuster les débits d'eau de refroidissement de façon satisfaisante.

On considère que l'installation est en régime lorsque les valeurs des températures de sortie du liquide de l'absorbeur et du réfrigérant sont stables.

Le temps de mise en régime est d'une dizaine de minutes à partir de l'admission de la solution pauvre dans la colonne. Le temps nécessité pour le préchauffage de l'évaporateur, du bac de réfrigérant est évidemment beaucoup plus long.

4-4 - LES DIFFICULTES RENCONTREES.-

Le problème principal a été posé par l'étanchéîte de l'installation. Bien que la pompe à vide maintienne la pression à la valeur désirée, il était impérieux d'éviter toute entrée d'air dans la partie "basse pression" car la présence d'un inerte dans la phase gazeuse aurait diminué l'efficacité de l'absorption en créant une résistance au transfert de matière. Les points de fuite étaient nombreux vu l'importance du nombre de raccords et de joints, leur détection et leur suppression a demandé beaucoup de temps.

De nombreuses manipulations ont été stoppées avant l'obtention du régime par des fuites du réfrigérant au niveau de la colonne. Les doigts de gant que nous avions placés sur la colonne afin de prendre la température de la paroi se sont débrasés les uns après les autres sous l'action de la dilatation thermique et des forces de friction exercées par le réfrigérant. Ce dispositif de prise de température n'est donc pas à retenir vu sa fragilité. De plus, les températures indiquées étaient très proches de celle du réfrigérant et variaient peu le long de la colonne. Elles ne sont pas utilisables.

L'insuffisance de la garde hydraulique placée en sortie de la colonne a provoqué, pour les valeurs du débit de solution riche élevées, une pluie de solution dans l'évaporateur par débordement. Cet incident était immédiatement suivi d'un arrêt de l'évaporation et donc de la manipulation.

Pour les expériences qui nécessitaient une haute pression supérieure à la pression atmosphérique, la difficulté pour ajuster celle-ci au moyen des vannes situées sur les sorties du séparateur est assez grande et demande beaucoup de patience.

Le problème tant redouté posé par la cristallisation s'est posé de nombreuses fois (arrêt de l'appareil). Cette cristallisation s'est produite au niveau du réfrigérant placé sur la solution pauvre. Elle était due à un débit trop élevé d'eau de refroidissement.

Enfin, les pannes multiples survenues au niveau de la "centrale de mesure" ont retardé ou annulé un certain nombre de manipulations.

La conduite de l'installation demande une période d'entraînement qu'il est préférable d'accomplir en utilisant de l'eau ou le couple eau - glycol par exemple.

o
o o

- CHAPITRE 5 -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

5-1 - COMMENTAIRES GENERAUX

5-2 - PERFORMANCES DE L'ABSORBEUR

5-3 - COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE THERMIQUE (ABSORBEUR)

5-4 - LE TRANSFERT DE MATIERE DANS L'ABSORBEUR

5-5 - CONCLUSIONS

Ce chapitre est consacré à l'examen des résultats de l'étude expérimentale menée sur l'installation pilote et plus particulièrement des résultats relatifs à la colonne d'absorption : niveaux de revalorisation atteints, quantités de chaleur évacuées et influence de certains paramètres tels que la température à l'évaporateur, les débits de liquide et de vapeur sur les phénomènes de transfert.

5-1 - COMMENTAIRES GENERAUX.-

Les premières expérimentations nous ayant permis de constater le bon fonctionnement et la fiabilité du reste de l'installation (séparateur, condenseur, évaporateur), nous nous sommes attaché principalement à l'étude de l'absorbeur car de la conception et des performances de cet appareil dépendent la crédibilité et la rentabilité de la pompe à chaleur à absorption.

Nous exposerons donc rapidement les conclusions relatives au séparateur, au condenseur et à l'évaporateur.

5-1-1 - EFFICACITE DU SEPARATEUR.-

Le calcul de l'efficacité du séparateur a été effectué d'une façon très simple : après avoir admis dans l'enceinte une quantité connue de solution riche de titre X_R et de température fixés, nous avons mesuré au moyen d'un compteur à eau la quantité de gaz de ville nécessaire pour accomplir une séparation donnée.

Par bilans thermiques sur la solution riche, la solution pauvre et la quantité de vapeur désorbée, il est facile d'atteindre, au moyen des relations enthalpiques exposées en Annexe A-1, la quantité de chaleur mise en jeu lors de la séparation.

Le calcul de l'efficacité du séparateur est alors effectué selon la relation :

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{Chaleur nécessaire à la séparation}}{\text{Volume de gaz consommé . pouvoir calorifique moyen}}$$

Pour l'ensemble des expérimentations, l'efficacité du séparateur est comprise entre les valeurs 0,5 et 0,6.

La technologie simple de l'appareil ne pouvait laisser espérer l'obtention d'une très bonne efficacité. Il suffirait par exemple de placer des chicanes dans les conduits de fumées pour augmenter notablement les performances de l'appareil. Il semble inutile de pousser plus avant la présentation des résultats relatifs au séparateur puisque celui-ci devra subir quelques transformations. L'obtention d'une efficacité égale à 0,85 est aujourd'hui réalisable assez facilement.

Le calcul d'un coefficient de performance pour l'installation pilote ne peut signifier quelque chose que dans la mesure où le séparateur fonctionne avec un bon rendement.

Le phénomène de séparation n'attire que peu de commentaires car il est pratiquement instantané. Nous terminerons en signalant le très bon fonctionnement de la régulation du séparateur.

5-1-2 - CONDENSEUR C_1 ET GENERATEUR DE VAPEUR.-

Les quantités de chaleur récupérées au niveau du condenseur C_1 sont légèrement supérieures à celles prévues par le calcul et ceci est facilement explicable : l'enceinte du séparateur n'est jamais entièrement occupée par la solution et il se produit une surchauffe supplémentaire de la vapeur désorbée au contact des tubes de fumées. Cette légère surchauffe (5 à 15°C selon la hauteur libre au-dessus de la solution) va évidemment dans le sens d'une amélioration du coefficient de performance. Ceci nous amène à penser que dans le cas d'une pompe à chaleur à absorption fonctionnant au gaz, une récupération supplémentaire de

calories peut être effectuée par surchauffe de la vapeur issue de l'évaporateur au moyen des fumées.

Le fonctionnement de l'évaporateur n'amène que peu de remarques. Lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'évaporateur, courbe liant la puissance de chauffe affichée et la quantité de vapeur émise, nous avons pu constater que les pertes thermiques étaient faibles (3 à 4 % de la puissance affichée). Le seul problème que nous avons connu au niveau de cet appareil était dû à une insuffisance de la hauteur de garde sur la solution riche (sortie de colonne) qui se traduisait, dans le cas des plus grands débits de liquide, par des chutes de solution dans l'évaporateur. Cet incident provoquait en un temps très court l'arrêt de l'évaporation et de l'expérience, et il a été nécessaire de modifier les dimensions de la garde hydraulique.

5-2 - PERFORMANCES DE L'ABSORBEUR.-

Les expériences sur l'installation pilote ont été conduites pour trois températures différentes à l'évaporateur : 70°C, 75°C et 80°C. Pour chacune de ces températures d'évaporation, nous avons fait varier les débits de liquide et de vapeur, le titre de la solution pauvre et le degré de sous-refroidissement de celle-ci à son entrée dans la colonne.

Les résultats expérimentaux ont été regroupés en annexe A-3 dans les tableaux A-3-1, A-3-2 et A-3-3. Dans ces trois tableaux figurent les conditions opératoires prévues et les conditions réelles de fonctionnement.

5-2-1 - NIVEAUX DE REVALORISATION ATTEINTS.-

Les tableaux de résultats expérimentaux permettent de constater que nous avons atteint un niveau maximum égal à 133°C en revalorisation. Parmi les 36 expériences dont les résultats étaient exploitables, 7 d'entre elles ont conduit à un niveau de récupération supérieur à 125°C et 10 autres à des niveaux compris entre 120°C et 125°C.

Ces niveaux de récupération ne constituent nullement une limite supérieure des températures que l'on peut atteindre à l'absorbeur. En effet, pour des niveaux de température de revalorisation supérieurs à 125°C, le titre de la solution pauvre la plus concentrée que nous ayons utilisée était de 68 % massique en bromure.

L'ensemble des résultats permet de prévoir des niveaux plus élevés par utilisation de solutions plus concentrées.

Les difficultés rencontrées lors de l'exploitation du pilote, qui nécessite de nombreuses interventions manuelles, nous ont incité à ne pas augmenter la concentration en bromure. Il est évident qu'une simple régulation sur le réfrigérant de la solution pauvre en sortie du séparateur aurait facilité l'emploi de solutions plus concentrées.

La première conclusion que nous pouvons tirer de nos expériences est que la pompe à chaleur à absorption permet d'atteindre des niveaux de revalorisation supérieurs à 130°C.

5-2-2 - EFFICACITE DE L'ABSORBEUR.-

Quels que soient la température à l'évaporateur et les débits de liquide et de vapeur, il n'y a jamais eu absorption de la quantité totale de vapeur émise à l'évaporateur.

Nous avons appelé efficacité de l'absorbeur E le rapport :

$$E = \frac{\text{Quantité de vapeur absorbée}}{\text{Quantité de vapeur générée}}$$

Le tableau A-3-4 regroupe les valeurs des efficacités pour toutes les manipulations. Nous avons également fait figurer dans ce tableau les vitesses d'entrée du gaz et du liquide dans la colonne.

Les valeurs de l'efficacité pour les différentes températures à l'évaporateur ont été représentées par des courbes (graphes A-3-1, A-3-2 et A-3-3). L'examen de ces figures amène immédiatement deux remarques importantes :

- Pour un débit de vapeur fixé, l'efficacité de l'absorbeur augmente avec la température à l'évaporateur. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la vitesse de la vapeur dans la colonne et donc par l'augmentation du temps de contact entre la solution et la vapeur.

Ceci est un point important car nous aurions pu nous attendre à un phénomène inverse : les perturbations de l'interface gaz-liquide augmentent avec la vitesse de la vapeur et amènent un accroissement de l'aire de transfert de matière.

- L'efficacité de l'absorbeur augmente légèrement avec le degré de sous-refroidissement de la solution pauvre à l'entrée de l'absorbeur.

Les figures A-3-1, A-3-2 et A-3-3 nous permettent, en prolongeant les courbes représentatives de l'efficacité, d'estimer la quantité de vapeur qui peut être totalement absorbée dans la colonne. Cette extrapolation nous conduit à une quantité de vapeur comprise entre 0,7 et 0,75 kg par heure. L'influence de la température à l'évaporateur sur cette quantité paraît faible.

5-2-3 - BILANS THERMIQUES.-

Les valeurs expérimentales concernant :

- le débit de solution pauvre L
- les températures d'entrée et de sortie des solutions TSE et TSS
- le titre de la solution pauvre X_p
- les quantités de vapeur émise D_V et de vapeur absorbée DVA
- les températures d'entrée et de sortie de la vapeur TE et TGS
- le débit de réfrigérant circulant dans la calandre D_{REF}
- les températures d'entrée et de sortie du réfrigérant TRE et TRS

permettent d'effectuer des bilans massiques et thermiques assez précis.

Le titre X_R de la solution riche est calculé au moyen de la relation :

$$X_R = 1 - \frac{L\ (1 - p) + DVA}{L + DVA} \qquad (5\text{-}1)$$

La quantité de chaleur mise en jeu lors de l'absorption peut alors être calculée de deux façons différentes :

- par bilan thermique sur la solution et la vapeur :

$$Q_{ABS}(1) = L.h\ (X_p,\ TSE) + D_V.H(TE) - (L + DVA).h(X_R, TSS) - (D_V - DVA).H(TGS) \qquad (5\text{-}2)$$

- par bilan thermique sur le réfrigérant de la double enveloppe :

$$Q_{ABS}(2) = D_{REF} \cdot C_{p\ REF}\ (TRS - TRE) \qquad (5\text{-}3)$$

Pour toutes les expériences, on constate que la quantité de chaleur calculée de la première façon est supérieure à celle calculée par bilan sur le réfrigérant (Tableau A-3-5).

L'écart entre ces deux valeurs est faible (3 à 8 % de la valeur de Q_{ABS} (1)) et peut s'expliquer de différentes façons :

- pertes thermiques à travers le calorifuge de la calandre ;
- erreur systématique commise sur l'estimation du débit du réfrifférant. Le rotamètre étant étalonné pour de l'eau à 25°C, il a été nécessaire d'effectuer une correction de débit tenant compte de la masse volumique de la solution de glycol et de sa température ;
- incertitude sur la valeur de $Q_{ABS}(1)$ provenant du fait que les valeurs de TSE et TSS, températures d'entrée et de sortie des solutions de bromure, sont sujettes à de légères variations durant l'expérimentation (provoquées par exemple par la mise en route d'un préchauffeur) et que les valeurs que nous avons adoptées sont des valeurs moyennes.

Nous retiendrons de ces différents calculs qu'il est possible d'évacuer des quantités de chaleur assez importantes dans un tel type d'appareillage.

5-3 - COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE THERMIQUE.-

Nous avons cherché à situer les possibilités offertes par le type d'alimentation que nous avons adopté et pour cela nous nous sommes livré à un calcul du coefficient global d'échange thermique entre le film liquide et la paroi.

L'étanchéité rigoureuse de l'absorbeur étant impérative, aucune mesure de température ou de concentration dans le film liquide n'a été possible. De plus la colonne est le siège de divers types d'écoulement qui ne peuvent être caractérisés par le nombre de REYNOLDS du liquide calculé de façon classique. Ces deux raisons rendent impossible l'estimation d'un coefficient local d'échange thermique tout au long de la colonne.

Pour le calcul du coefficient global d'échange thermique, nous avons retenu comme valeurs exactes de la quantité de chaleur évacuée lors de l'absorption les valeurs de Q_{ABS} (1) (Tableau A-3-5). La température de sortie du réfrigérant TRS a donc été réévaluée de façon à ce que l'on obtienne :

$$Q_{ABS}(2) = Q_{ABS}(1)$$

Pour l'ensemble de l'appareil, le coefficient global d'échange thermique entre le film de solution et le réfrigérant est calculé au moyen de la relation :

$$U = \frac{Q_{ABS}(1)}{A \cdot (\Delta \theta)_{AM}} \qquad (5\text{-}4)$$

où : A = aire extérieure du tube intérieur ($0,16965\ m^2$)

$(\Delta \theta)_{AM}$ = moyenne arithmétique des températures d'entrée et de sortie de la solution et du réfrigérant

Soit :

$$(\Delta \theta)_{AM} = \frac{(TSE + TSS)}{2} - \frac{(TRS + TRE)}{2}$$

Le coefficient global d'échange U est relié aux coefficients d'échange thermique, film-parci h_i, paroi-réfrigérant h_e et à la résistance de la paroi par la relation :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{\frac{d_i}{d_e} h_i} + R_p \qquad (5\text{-}5)$$

où : h_e = coefficient d'échange paroi - réfrigérant

h_i = coefficient d'échange film - paroi

R_p = résistance de la paroi du transfert

d_i = diamètre intérieur du tube intérieur

d_e = diamètre extérieur du tube intérieur

λ_p = conductivité thermique de la paroi

Pour le calcul du coefficient d'échange h_e dans la calandre nous avons utilisé la relation proposée par PERRY[32] pour des écoulements turbulents dans un espace annulaire :

$$h_e = 0,027 \frac{R}{D_e} (Re)^{0,8} (Pr)^{0,333} \qquad (5\text{-}6)$$

où : D_e = diamètre équivalent de l'espace annulaire

Re et Pr = nombres de REYNOLDS et de PRANDLT relatifs au réfrigérant

Les différentes propriétés du réfrigérant étant connues (A-1-4), la valeur du terme h_e est facilement calculée.

L'épaisseur de la paroi étant faible et la conductivité thermique de l'acier inoxydable assez bonne (λ_p= 30 kcal/h.m.°C), la résistance de la paroi peut être négligée.

Les valeurs de U et de h_e étant calculées, on en déduit :

$$h_i = \frac{d_e}{d_i} \frac{h_e \cdot U}{h_e - U} \qquad (5\text{-}7)$$

Les valeurs de U, h_e et h_i calculées selon cette méthode ont été reportées dans le tableau A-3-5.

L'ensemble des résultats permet de remarquer la très nette influence du débit liquide sur le coefficient d'échange thermique (Fig. A-3-4).

Afin de pouvoir mieux apprécier la valeur des coefficients d'échange obtenus en utilisant l'alimentation tangentielle de la colonne, nous avons calculé les valeurs qui auraient été atteintes dans une colonne à alimentation par débordement. Pour cela, nous avons utilisé la relation préconisée par RAMM lors de l'absorption d'ammoniac par de l'eau :

$$h_{iR} = 0,67 \frac{\lambda}{\nu_{red}} (Re)^{0,11} (Pr)^{0,33} \left(\frac{\quad}{\nu_{red}}\right)^{0,33}$$

Les valeurs ainsi calculées (Tableau A-3-5) sont en accord avec nos valeurs expérimentales pour les faibles vitesses d'entrée V_E du liquide (faibles valeurs du nombre de REYNOLDS). Ceci est normal car alors la hauteur "spiralée" du film est faible et celui-ci peut être considéré comme tombant.

Pour des valeurs du nombre de REYNOLDS puls élevées, les valeurs expérimentales augmentent très rapidement et sont largement supérieures aux valeurs obtenues par la formule de RAMM (Fig. A-3-5, A-3-6 et A-3-7).

L'augmentation rapide du coefficient global de transfert thermique avec la vitesse d'entrée de la solution est sans doute provoquée par :

- la naissance d'un mouvement hélicoïdal du liquide

-des turbulences de plus en plus marquées dans la phase liquide (le débit de vapeur augmentant avec le débit liquide).

Ces deux phénomènes amènent un accroissement de l'aire de transfert de matière et de la vitesse de mélange au sein du liquide qui se traduisent par une meilleure absorption.

De façon générale, les valeurs obtenues pour le coefficient global d'échange thermique sont assez élevées et nous font penser que l'absorption de

vapeur d'eau dans de telles solutions présente des analogies avec la condensation d'une vapeur pure.

Nous avons pensé qu'il était inutile de vouloir relier le coefficient de transfert h_i à des grandeurs telles que les nombres de REYNOLDS et de PRANDLT. En effet, une telle relation ne serait utilisable ni pour un autre couple (la viscosité et la masse volumique agissent certainement sur la hauteur spiralée), ni pour une colonne de caractéristiques différentes (diamètre intérieur, section d'entrée du liquide).

5-4 - LE TRANSFERT DE MATIERE.-

Il nous était impossible d'adopter une modélisation classique du phénomène (potentiel enthalpique, double film ....) pour plusieurs raisons :

- absence de données concernant les profils de concentration et de température
- le mode d'écoulement en chaque partie de la colonne est ignoré
- aucune résistance au transfert de matière dans la phase vapeur.

Nous avons donc été amené à utiliser un coefficient global d'échange de matière, $\overline{K}$. La quantité de vapeur absorbée est reliée à ce coefficient par la relation :

$$DVA = \overline{K} \cdot \overline{a} \cdot \Delta p$$

où : DVA = quantité de vapeur absorbée (kg/h)

a = aire de transfert de matière (m^2)

Δp = potentiel d'échange (atm)

Le potentiel d'échange Δp est déterminé à partir des valeurs moyennes de la température et de la concentration du liquide, et de la valeur de la pression opératoire.

Les quantités :

$$X_i = \frac{X_p + X_R}{2} \quad \text{et} \quad T_i = \frac{TSE + TSS}{2}$$

que nous considérons comme caractéristiques de l'interface gaz-liquide, permettent de déterminer la valeur de P_i, pression d'équilibre.

Les valeurs de P, pression opératoire régnant dans l'appareil, et de P_i amènent le calcul de :

$$\Delta p = P - P_i$$

Le manque total d'informations concernant l'écoulement et l'absorption ne nous a pas permis de séparer les variables $\overline{K}$ et a. Nous avons donc calculé pour chaque expérience la valeur du produit :

$$(\overline{K.a}) = \frac{DVA}{\Delta P}$$

Les résultats ont été portés dans le tableau A-3-6 et représentés graphiquement en fonction de la vitesse d'entrée du liquide sur les graphes A-3-8, A-3-9 et A-3-10. La dispersion des valeurs obtenues infirme les hypothèses concernant les caractéristiques X_i et T_i de l'interface gaz-liquide et ne peuvent en aucun cas conduire à l'établissement d'une corrélation.

Nous pouvons cependant noter que l'augmentation du produit $(\overline{K\ a})$ avec l'accroissement de la vitesse d'entrée du liquide est assez nette pour des vitesses supérieures à 3 m/s.

De plus, la valeur moyenne du produit $(\overline{K\ a})$ semble diminuer lorsque la température à l'évaporateur augmente.

5-5 - CONCLUSIONS.-

L'objet principal de notre étude expérimentale sur pilote consistait en une vérification des résultats obtenus dans la partie théorique.

Les valeurs expérimentales obtenues montrent clairement l'intérêt de la pompe à chaleur à absorption dans le cadre de la revalorisation d'énergie à bas niveau puisqu'elles permettent de vérifier les points suivants :

- les températures de revalorisation envisagées dans la partie théorique peuvent effectivement être atteintes ;

- les quantités de chaleur mises en jeu au niveau de l'absorbeur et du condenseur sont effectivement récupérables, les pertes thermiques étant faibles.

Ainsi, pour un cycle dont le coefficient de performance, calculé à partir des hypothèses suivantes :

- pertes de charge nulles
- pertes thermiques nulles
- sortie bouillante de l'absorbeur

serait égal à 1,65, si nous estimons à 8 % (conditions pessimistes), la valeur maximum des pertes thermiques à l'absorbeur et au condenseur, le co fficient de performance réel sera égal à :

$$C.O.P. = 1,65 \cdot 0,92 = 1,518$$

Si nous ramenons la valeur de ce coefficient à l'énergie primaire, en supposant une efficacité de 85 % au séparateur :

$$C.O.P. = 1,518 \cdot 0,85 = 1,29$$

le rendement d'une chaudière n'étant guère supérieur à 0,85, l'avantage reste à la pompe à chaleur à absorption car le rapport entre les rendements est égal à 1,518.

Le point délicat de nos résultats est évidemment la faible puissance de l'installation. Cependant les enseignements que nous pouvons tirer de l'ensemble de nos manipulations nous conduisent à penser qu'il est possible d'augmenter cette puissance en apportant quelques modifications au niveau de l'absorbeur.

L'influence manifeste de la vitesse d'entrée du liquide sur les phénomènes de transfert nous amène à prévoir une section d'entrée plus faible. Il semble nécessaire d'adopter des vitesses d'entrée du liquide voisines de 5 m/s car la densité en général assez élevée des solutions adaptables à la pompe à chaleur semble agir de façon très néfaste sur la hauteur de colonne siège de l'écoulement spiralé.

D'autre part l'adoption d'une colonne de plus grand diamètre se traduirait, sans doute, par une amélioration de l'efficacité de l'absorbeur. Par exemple, le choix d'un tube de 33 mm de diamètre intérieur permettrait de multiplier par 1,55 la surface de paroi et donc les aires d'échanges de matière et de chaleur. De même, la vitesse de la vapeur dans la colonne serait divisée par un coefficient 2,3 et le temps de contact entre le gaz et le liquide serait augmenté considérablement.

Enfin, l'établissement d'un modèle relatif à l'absorption de vapeur pure par de telles solutions ne pourra être réalisé que lorsque seront déterminées certaines valeurs telles que :

- les caractéristiques de l'écoulement liquide en tout point de la colonne ;

- les profils de concentration et de température dans le liquide.

La fermeture du cycle et le fonctionnement de l'installation suivant le diagramme théorique impliquent la connaissance de la quantité de vapeur absorbée dans la colonne pour des conditions opératoires fixées. Cette quantité de vapeur ne pourra être estimée qu'à la suite d'une modélisation de l'absorbeur.

o

o o

- CONCLUSION -

Au cours de cette étude, nous avons essayé de mettre en évidence l'intérêt des pompes à chaleur à absorption pour la revalorisation d'énergie à bas niveau (60 - 80°C) à un niveau plus élevé (120 - 150°C).

L'étude théorique a permis d'établir la valeur maximum du coefficient de performance de telles machines. L'analyse enthalpique du cycle a confirmé que les critères de choix pour les couples adaptables à la pompe à chaleur à absorption sont les mêmes que ceux adoptés pour les installations de réfrigération et de conditionnement d'air par absorption. De l'analyse enthalpique a été déduite une expression du coefficient de performance de la machine. La simplicite de cette expression en fait un bon outil pour l'estimation rapide du coefficient de performance relatif à une combinaison (fluide calorigène - absorbant) donnée. Elle nous a permis d'examiner les possibilités offertes par un grand nombre de systèmes et de sélectionner les couples eau - bromure de lithium et eau - soude.

La mise au point d'un ensemble complet de relations concernant les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques de ces deux combinaisons nous a permis une étude systématique de l'influence de plusieurs paramètres tels que la température de la source froide, les niveaux de revalorisation sur la valeur du coefficient de performance. Dans tous les cas étudiés, et ceci pour les deux couples, le coefficient de performance est resté supérieur à 1,55.

Enfin, l'analyse du fonctionnement de la pompe à chaleur à compression au moyen du second principe de la thermodynamique nous a permis d'évaluer le rendement énergétique d'un tel cycle. Cette analyse montre qu'il n'est guère possible d'améliorer le coefficient de performance de la pompe à chaleur mono-étagée.

La vérification nécessaire des résultats théoriques et notamment des niveaux de revalorisation possibles nous ont amené à concevoir une installation pilote, simple et adaptable à de nombreuses combinaisons calorigène - absorbant.

Le bon niveau de performance que l'étude théorique laisse prévoir pour le couple eau - bromure de lithium nous a fait adopter cette combinaison comme fluide de travail dans l'installation, en dépit des quelques inconvénients présentés par ce couple (viscosité et masse volumique élevées, risque de cristallisation).

Le problème le plus important à résoudre au niveau d'une telle installation est, sans aucun doute, la mise au point de la colonne d'absorption qui doit permettre des transferts simultanés de matière et de chaleur assez importants. Les autres appareils utilisés dans le cycle sont en effet d'une utilisation courante et ne posent plus de problèmes technologiques.

Nous avons choisi de tester les performances qu'il était possible d'atteindre avec un absorbeur du type colonne à paroi mouillée alimentée tangentiellement, le mode d'alimentation de cet appareil devant permettre une aire de transfert de matière plus importante que dans le cas de l'alimentation par débordement.

L'ouverture du cycle entre l'évaporation et le condenseur était nécessaire car l'étude de l'absorbeur imposait une stabilité des courants d'entrée dans celui-ci.

Les résultats expérimentaux amènent plusieurs conclusions intéressantes :

- Les niveaux de revalorisation prévus lors de l'étude théorique peuvent réellement être atteints.

- Les récupérations de calories au niveau de l'absorbeur et du condenseur se font sans pertes appréciables.

- Le coefficient de performance réel est voisin de celui calculé lors de l'étude théorique.

Sans utiliser des solutions trop concentrées, nous avons en effet réalisé plusieurs revalorisations à des niveaux supérieurs à 125°C (maximum 133°C) dans la calandre de l'absorbeur. Les quantités de chaleur évacuées dans cet appareil sont

très proches des quantités prévues. Ces deux points donnent à penser que la pompe à chaleur à absorption peut prendre un avantage décisif sur la pompe à chaleur à compression dans le domaine des revalorisations à haut niveau (supérieurs à 120°C).

Le seul problème à résoudre concerne la puissance de l'absorbeur. En effet, si les résultats expérimentaux prouvent que ce type d'absorbeur est capable de réaliser des transferts de chaleur très importants avec un très bon coefficient d'échange thermique, il sera nécessaire de modifier les caractéristiques de la colonne (dimensions, vitesse d'alimentation) pour augmenter la puissance du pilote.

Pour conclure, nous espérons avoir montré l'intérêt réel du cycle à absorption utilisé pour la revalorisation d'énergies à haut niveau. Les thèmes de recherche concernant la pompe à chaleur à absorption sont très nombreux et nous citerons parmi ceux-ci :

- la recherche de couples susceptibles d'être utilisés
- les améliorations qui peuvent être apportées au cycle
- les problèmes de fonctionnement à charge partielle et de régulation
- le couplage de la pompe à chaleur avec des procédés existant déjà
- l'étude d'un absorbeur de plus haute capacité d'absorption. Cet absorbeur pouvant être du type "paroi mouillée", à pulvérisation ou par éjection.

BIBLIOGRAPHIE

1 - BUGAREL R. et MORA J-C. - "Les pompes à chaleur à absorption" - Informations Chimie, N° 158, 1976, pp. 163-167

2 - Techniques de l'Ingénieur - Production de froid, B 551, pp. 1-5

3 - BAUDIN A. - Production et récupération des calories à basse température - APAVE, N° 188, 1974, pp. 51-65

4 - BRIGGS W.S. - Second Law analysis of absorption refrigeration - A.G.A. and I.G.T. Conférence on natural gas Research and Technology, Chicago, 1971

5 - BUFFINGTON R.M. - Qualitative requirements for absorbent - refrigerant Combinations Refrig. Eng. 57, 1949, pp. 343-45, 384, 386, 388

6 - BERESTNEFF A.A. - Absorption Refrigeration-Mech. Eng. 72, 1950, 216-20

7 - HAINSWORTH W.R. - Refrigerants and Absorbents - Refrig. Eng. 48, 1944, p. 97-100, 201-05

8 - KUNST C., ELLINGTON R.T., PECK R.E., REED J.F. - Institute of Gas Technology Research Bulletin N° 14, Août 1977, Chicago, Illinois

9 - PANSARD M.J. - Revue générale du froid, N° 10, 1973, pp. 1065-1081

10 - COCCHI A. - La termotechnica, Vol. XXIII, N° 5, 1969, pp. 258-263

11 - ASHRAE - Fondamentals Handbook 1977, p. 16-82 - American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditionning Engineers, Inc., New-York

12 - CASTELL-EVANS J. - Physico-Chemical Tables, Vol. 1, C. Griffin and Co, Ltd, London (1920)

13 - INDURSKII M.C. - Simples Formulas for the parameters of water vapor - TEPLO ENERGETICA 1975, 5, p. 92

14 - LOWER H. - Thèse de Docteur -Ingénieur, TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE (1960)

15 - VEMURA - Studies on the LiBr - Water Absorption Refrigerating Machine Technol. Report KANSAI University, Vol. 6, 1964, p. 31-55

16 - ASHRAE FONDAMENTALS HANDBOOK 1977 - American Society of Heating, p. 16-81, Refrigerating and Air conditionning Engineers, Inc., New-York

17 - International Critical Tables, Vol. III, p. 368, Mc Graw Hill Books Co, Inc. New-York

18 - KESSIS J.J. - Bull. Soc. Chim. Fra., Janvier 1965, pp. 48-52

19 - International Critical Tables, Vol. III, p. 369, Mc Graw Hill Book, Co, Inc., New-York

20 - PENNINGTON W. - Refrigerating Engineering, Vol. 63, 1955, p. 57-61

21 - GUPTA C.P. et SHARMA C.P. - ASHRAE Trans., 82, 1976, pp. 35-46

22 - LANGE E. et SCHWARTZ E. - ZEITSCHR. FUR PHYSIK. CHEMIE, Vol. 133, 1928, pp. 129-150

23 - ROSENFELD L. et KARNAUKH M. - KHOLOD TEKH., N° 1, 1958, pp. 37-42

24 - HARNED et OWEN - The Physical Chemistry of electrolytic solutions, ACS NOMOGRAPH Series, Second Edition

25 - RIEDEL - Chemie Ing. Tech., 3, 1951, p. 59-64

26 - WILSON H.R. et Mc CABE W.L. - I.E.C., Vol. 34, N° 5, 1942, p. 558-566

27 - ANTROPOFF A. et SOMMER - Z. Phys. Chem., N° 123, 1926, pp. 161-198

28 - STANDIFORD et BADGER - I.E.C., Vol. 46, N° 11, 1954, pp. 2400-2403

29 - International Critical Tables, Vol. III, p. 370, Mc Graw Hill Books Co., Inc. New-York

30 - TRIMBLE et POTTS - Industrial and Engineering Chemistry, 27(1), 1935, pp. 67-68

31 - Industrial Solvant Handbook, Ibert Mellan Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A.

32 - PERRY et CHILTON - Chemical Engineers'Handbook, 5ème Edition, Mc Graw Hill

33 - CARRE B. - Phenomènes d'absorption dans les colonnes à paroi mouillée - Thèse Docteur-Ingénieur, I.G.C., Toulouse, 1968

34 - LARRANAGA F.J. - Contribution à l'étude des colonnes à alimentation tangentielle - Thèse Docteur-Ingénieur, I.G.C., Toulouse, 1975

35 - GILLILAND et SHERWOOD - I.E.C., 26, 1934, pp. 516-523

36 - BARNET W.J., KOBE K.A. - I.E.C., 33, 1941, pp. 436-42

37 - CAIRNS R.C., ROPER G.H. - C.E.S., Vol. 3, 1954, p. 97-109

38 - HOBLER T. - Mass transfer and absorbers, p. 103-127, Pergamon Press, London, 1966

39 - MORRIS G.A., JACKSON J. - Absorption Towers, London, 1953

40 - CAIRNS R.C., ROGER G.H. - C.E.S., Vol. 4, 1955, p. 221-228

41 - BERMAN L.D. - Zhur. Tekhn. Phys., 93, 1939, p. 148-159

42 - KAFESJIAN R., PLANCK C.A., GERHARD E.R. - A.I.Ch.E. J., Vol. 7, 1961, p. 463-466

43 - SMOL'SKII B.M., NOVIKOV P.A. - Inzh. Fiz. Zh., 21(1), 1971, p. 71-74

44 - Mc ADAMS W.H. - Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, 1940, p. 1-20

45 - VIVIAN J.E., SCHOENBERG T. - A.I.Ch.E. J., 14, 1968, p. 986-988

46 - COLBURN A.P., DREN T.B. - Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 33, 1937, p. 197-215

47 - SHERWOOD T.K., PIGFORD R.L. - Absorption and extraction, p. 266-267, 271, 2nd éd., Mc Graw Hill, Inc, New-York 1952

48 - VYAZOZOV V.V. - Zhurn. Tekhn. Phys., 10(18), 1940, p. 1519-1532

49 - VAN KREVELEN D.W., HOFTIJZER P.J. - Rec. Trav. Chim., 68(4), 1949, p. 221-233

50 - BORISOV G.S. - Thesis M Kh TI, 1964

51 - KUTADELADZE S.S. - Fundamentals of heat transfer, p. 307, Edward Arnold, London, 1963

52 - CHUN K.R., SEBAN R.A. - J. of heat Transfer, Tr. A.S.M.E., Série C, Vol. 93, N° 4, p. 391-396, 1971

53 - RAMM V.M. - Absorption of gases, p. 303, Israel program for scientific Translations Ltd (1968)

54 - ROZENFELD, PANIEV - Kholod. Tekh. 1972, (10), p. 31-35

55 - ROZENFELD, PANIEV - Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Tekh. Nauk (3), 1973, p. 52-59

A N N E X E A-1

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

A-1-1 - EAU

A-1-2 - COUPLE EAU - BROMURE DE LITHIUM

A-1-3 - COUPLE EAU - SOUDE

A-1-4 - COUPLE EAU - ETHYLENE GLYCOL

A-1-1 - EAU.-

A-1-1-1 - TENSION DE VAPEUR[11].-

$$\text{Ln } P = ,C + \frac{D}{T} + \frac{E}{T^2} \qquad \text{(A-1-1)}$$

T en °K, P en mm Hg

C	D	E
18.24818	-3692.2885	-239688.77

Limites d'utilisation : $273,16°K < T \leqslant 423°K$

A-1-1-2 - VOLUME SPECIFIQUE DE LA VAPEUR D'EAU.-

Nous avons simplifié la relation :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{m\,T^{-\mu} + n\,T^{\mu'}}{(v + c)^2}$$

fournie par J. CASTELL-EVANS[12] pour obtenir l'expression :

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{m\,T^{-\mu} + n\,T^{\mu'}}{v^2} \qquad \text{(A-1-2)}$$

P en mm Hg ; T en °K ; v en cm^3/g

R	3458,59
m	58216069.
n	7836.45
μ	0.22015
μ'	0.12235

A-1-1-3 - ENTHALPIE DE LA VAPEUR D'EAU.-

Nous avons adopté la relation proposée par INDURSKII[13] :

$$H_v = a_H + b_H (Pv) + C_H (Pv)^2 \qquad (A-1-3)$$

H_v (kcal/kg) ; p (kg/cm^2) ; v (m^3/kg)

$$a_H = 475.974 - 2.57798 \text{ Ln } P - 0.356366 (\text{Ln } P)^2$$
$$b_H = 91.6479 + 1.8235 \text{ Ln } P + 0.20255 (\text{Ln } P)^2$$
$$c_N = 1.57927 - 0.29022 \text{ Ln } P - 0.071778 (\text{Ln } P)^2$$

A-1-1-4 - ENTROPIE DE LA VAPEUR D'EAU.-

Relation de INDURSKII[13] :

$$S_v = a_s + b_s \text{ Ln } v + C_s (\text{Ln } v) \qquad (A-1-4)$$

S_v (kcal/kg.°K) ; P (kg/cm^2) ; v (m^3/kg)

$$a_s = 1.52129 + 0.315726 \text{ Ln } P + 0.022 (\text{Ln } P)^2$$
$$b_s = 0.423984 + 0.0453168 \text{ Ln } P + 0.00024633 (\text{Ln } P)^2$$
$$c_s = 0.023698 + 0.0003923 \text{ Ln } P + 0.000014 (\text{Ln } P)^2$$

A-1-1-5 - ENTHALPIE DE L'EAU LIQUIDE.-

Relation de INDURSKII[13]

$$H_L = \sum_{k=0}^{4} B_k (\text{Ln } P)^k \qquad (A-1-5)$$

H_L (kcal/kg) ; P (kg/cm^2)

B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
99.161	28.0285	2.452	0.27389	0.023618

A-1-1-6 - ENTROPIE DE L'EAU LIQUIDE.-

Relation de INDURSKII[13] :

$$S_L = \sum_{k=0}^{4} \gamma_k \, (\mathrm{Ln}\ P)^2 \qquad (A\text{-}1\text{-}6)$$

S_L (kcal/kg.°K) ; P (kg cm^2)

γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
0.30946	0.075281	0.00402	0.000338	0.000021

A-1-2 - PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DU COUPLE EAU - BROMURE DE LITHIUM.-

Bien que les solutions aqueuses de bromure de lithium soient utilisées depuis de nombreuses années, rares sont les auteurs[14, 15] qui ont tenté de rassembler un ensemble complet et cohérent de données concernant les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques de ces solutions.

Nous avons essayé de traduire, sous forme analytique, les données expérimentales les plus récentes et les plus cohérentes.

A-1-2-1 - DIAGRAMME DE SOLUBILITE.-

L'examen du diagramme de solubilité (Fig. A-1-1) donne une idée de la dispersion des résultats expérimentaux concernant le couple eau - bromure de lithium. Sur ce diagramme nous avons porté les valeurs lues sur les graphiques de LOWER[14], de VEMURA[15] et de la Firme CARRIER CORPORATION[16].

Nous avons également reporté les valeurs expérimentales fournies par les International Critical Tables[17] et les données plus récentes de KESSIS[18].

La concordance entre les valeurs de CARRIER CORPORATION et de J. KESSIS nous a fait adopter leur tracé du diagramme de solubilité.

A-1-2-2 - TENSION DE VAPEUR AU-DESSUS DES SOLUTIONS.-

Concernant les tensions de vapeur, il y a deux grandes sources de données expérimentales : les International Critical Tables[19] donnent les tensions de vapeur de solutions aqueuses de bromure de lithium contenant jusqu'à 70 % en masse de bromure dans un intervalle de température (0 - 100°C) et les résultats de PENNINGTON[20] pour des solutions contenant de 50 à 68 % en masse de bromure sur l'intervalle (25°C - 177°C).

C.P. GUPTA et C.P. SHARMA[21] à partir de ces deux sources de données ont élaboré une équation reliant la tension de vapeur au-dessus de ces solutions, la concentration pondérale en sel et la température sur un domaine :

$$0 \leq X \leq 70\ \%\ LiBr$$

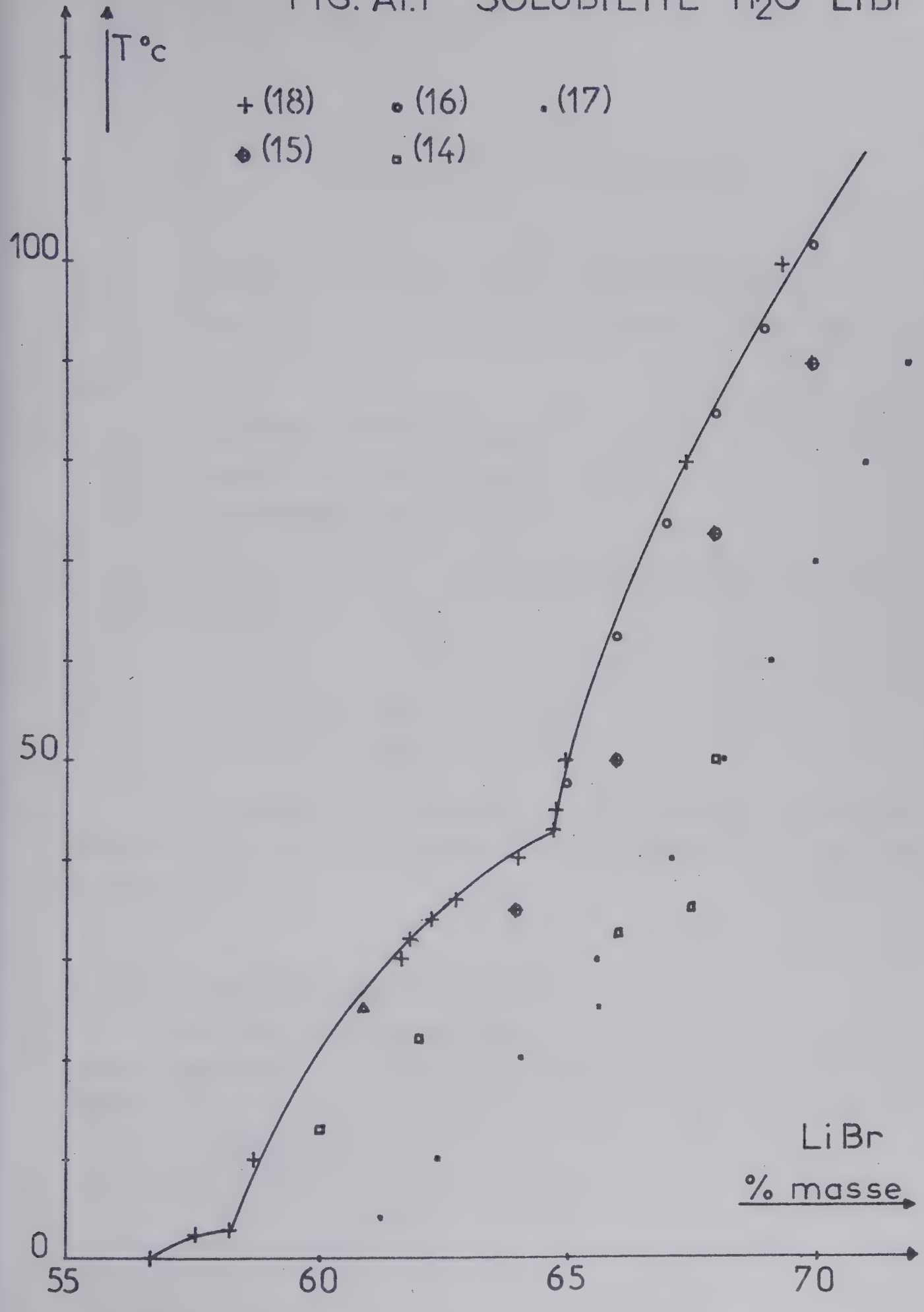
$$0°C < t \leq 200°C$$

Cette relation est de la forme :

$$\text{Log } P = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}$$

où A, B et C sont des polynômes en X dont les paramètres n'ont pas été publiés.

FIG. A1.1 SOLUBILITE H_2O-LiBr



Nous avons donc adopté le modèle de CARRIER CORPORATION[16]

$$t' = At + B \qquad (A-1-7)$$

où : $t(°C)$ = Température d'ébullition de l'eau pure à la pression P

$t'(°C)$= " " " " la solution à la même pression

avec :

$$A = -2,00755 + 16,976\ X - 31,33362\ X^2 + 19,7668\ X^3$$

$$B = 124,937 - 771,648\ X + 1522,86\ X^2 - 795,1\ X^3$$

X = Concentration pondérale en sel.

Cette relation, établie à partir de la théorie de DUHRING, peut être utilisée sur un domaine très large :

$$0,45 \leq X \leq 0,70$$

$$0 < t < 150°C$$

$$S < t' < 250°C$$

La température t d'ébullition de l'eau pure est calculée à l'aide de la relation (A-1-1). Les valeurs obtenues à l'aide de ce modèle ont été portées dans le tableau A-1-1.

A-1-2-3 - CHALEURS SPECIFIQUES DES SOLUTIONS.-

Les données expérimentales concernant les chaleurs spécifiques sont rares et très éparses[11, 14, 15]. Aussi la plupart des auteurs se contentent des chaleurs spécifiques à 25°C et les considèrent comme constantes sur un très grand domaine de température. Nous avons préféré calculer les chaleurs spécifiques des solutions à partir des chaleurs spécifiques des corps purs et des enthalpies intégrales de solution, en utilisant la relation :

TABLEAU A-1-1

T°C H_2O → / X % masse LiBr	Température des solutions											
	60	65	70	75	80	90	100	110	120	130	140	150
0,52	91,3	96,9	102,5	108,2	113,8	125,1	136,3	147,6	158,9	170,1	181,4	192,7
0,54	95,2	100,9	106,6	112,3	117,9	129,3	140,6	152,0	163,3	174,7	186,0	197,4
0,56	99,4	105,1	110,8	116,6	122,3	133,7	145,2	156,6	168,0	179,5	190,9	202,4
0,58	103,8	109,6	115,4	121,1	126,9	138,5	150,0	161,5	173,1	184,6	196,2	207,7
0,60	108,5	114,3	120,2	126,0	131,8	143,5	155,0	166,9	178,5	190,2	201,9	213,6
0,62	113,4	119,4	125,3	131,2	137,1	149,0	160,8	172,6	174,5	196,3	208,2	220,0
0,64	118,7	124,7	130,7	136,8	142,8	154,8	166,9	178,9	191,0	203,0	215,1	227,1
0,66	124,3	130,4	136,6	142,7	148,9	161,2	173,5	185,8	198,1	210,4	222,7	235,0
0,68	130,1	136,5	142,8	149,1	155,4	168,0	180,7	193,3	205,9	218,5	231,2	243,8
0,70	136,4	142,9	149,4	155,9	162,4	169,0	182,0	201,5	214,5	227,5	240,6	253,6
	P = 149,3 mm Hg	P = 187,4 mm Hg	P = 233,5 mm Hg	P = 288,8 mm Hg	P = 354,7 mm Hg	P = 525,1 mm Hg	P = 759,2 mm Hg	P = 1074 mm Hg	P = 1489,5 mm Hg	P = 2028,7 mm Hg	P = 2717 mm Hg	P = 3584 mm Hg

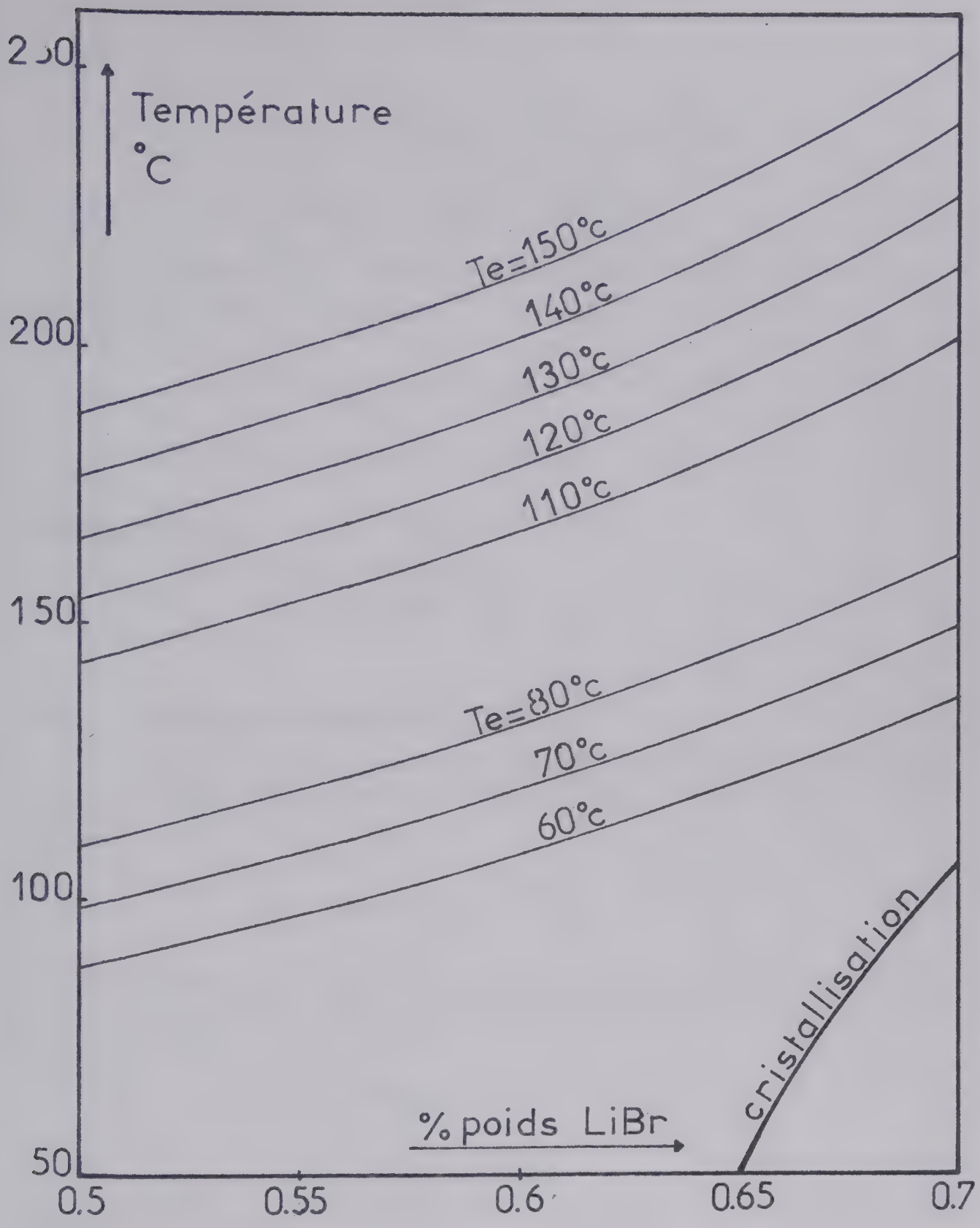


FIG. A1.2 Couple H_2O – LiBr
Isobares d'ébullition

$$Cp = (1 - X)\ Cp_{H_2O} + X\ Cp_{LiBr} - \left(\frac{\partial q_t}{\partial T}\right)_X$$

où q_t est l'enthalpie intégrale de solution (kcal/kg).

Le terme $\left(\frac{\partial q_t}{\partial T}\right)_X$ a été calculé à partir des données de LOWER[14].

Nous avons ainsi obtenu la relation :

$$Cp = 0,74 - 0,52\ X + (7,72 - 7,1\ X)\ 10^{-4}\ t \qquad (A\text{-}1\text{-}8)$$

Cp (kcal/kg °C) ; X (% poids LiBr) ; t en °C

Domaine de validité

$$0,5 \leqslant X \leqslant 0,7$$

$$25 \leqslant t \leqslant 250°C$$

A-1-2-4 - ENTHALPIE DE LA SOLUTION.-

Nous avons d'abord calculé les valeurs des enthalpies des différentes solutions à 25°C, afin d'établir l'isotherme de base. Nous avons utilisé la relation :

$$h_{25°C} = (1-X)\ h_{H_2O} + X\ h_{LiBr} - q_t$$

En choisissant comme états de référence l'eau pure à 0°C et le bromure de lithium pur, solide à 25°C, la relation devient :

$$h_{25} = (1-X)\ h_{H_2O} - q_t$$

Les valeurs de q_t, enthalpie intégrale de solution, ont été déterminées expérimentalement par LANGE et SCHWARTZ[22]. Ces valeurs ont été extrapolées entre les concentrations 62 et 70 % en bromure, zone qui correspond en fait à la cristallisation.

Nous avons ainsi obtenu la relation :

$$h_{25}(X) = 97,856 - 500,4\ X + 435,13\ X^2 \qquad (A-1-9)$$

Les valeurs de l'isotherme de base et des chaleurs spécifiques permettent de calculer l'enthalpie des solutions à toute température :

$$h\ (X,t) = h_{25}(X) + \int_{25}^{t} Cp\ dt$$

Nous aboutissons à la relation :

$$h(X,t) = 79,115 - 487,178\ X + 435,13\ X^2 + (0,74 - 0,52\ X)\,t + (3,86 - 3,55\ X)\ 10^{-4} t^2 \qquad (A-1-10$$

$h(x,t)$ (kcal/kg ; X (% poids LiBr) ; t (°C)

Domaine de validité

$$0,5 \leqslant X \leqslant 0,7$$

$$25°C \leqslant t \leqslant 250°C$$

Cette représentation paramétrique est plus aisément utilisable et plus précise que les diagrammes enthalpiques[14, 15, 16, 23].

A-1-2-5 - ENTHALPIE ET ENTROPIE DE LA VAPEUR AU-DESSUS DES SOLUTIONS.-

La phase vapeur étant constituée d'eau pure, son enthalpie et son entropie spécifique à T et P données sont aisément déterminées à partir des relations établies pour l'eau pure (A-1-3 et A-1-4).

A-1-2-6 - ENTROPIE DES SOLUTIONS.-

Nous avons utilisé la méthode de SHANDRA et GUPTA[21], mais en tenant compte de l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques des solutions et en étendant la zone de concentration jusqu'à 65 % en masse de bromure de lithium.

L'enthalpie libre molaire de la solution est donnée par la relation :

$$G_L = x\,\mu_{1L} + (1-x)\,\mu_{2L} \qquad (A-1-11)$$

où : x = Fraction molaire de bromure dans la solution

μ_{1L} = Potentiel chimique du bromure dans la solution

μ_{2L} = Potentiel chimique de l'eau dans la solution

La phase vapeur étant constituée d'eau pure, nous pouvons écrire :

$$\mu_{2L} = \mu_{2V} = G_{2V} = M_2\, g_V \qquad (A-1-12)$$

où μ_{2V}, G_{2V}, M_2 sont respectivement le potentiel chimique, l'enthalpie libre molaire et la masse molaire de l'eau dans la phase vapeur.

Les valeurs de g_V sont calculées à l'aide de la relation :

$$g_V = h_V - TG_V \qquad (A-1-13)$$

Le potentiel chimique du bromure de lithium en solution à 25°C a été calculé comme suit :

$$\mu_{1L} - \mu_{1S} = (\mu_{1L} - \mu_{1\infty}) + (\mu_{1\infty} - \mu_{1S})$$

$$= \nu RT \,\mathrm{Ln}\,(m\,\gamma_{\pm}) + \bar{G}_{1\infty} - \bar{G}_{1S} \qquad (A-1-14)$$

où : μ_{1S}, $\bar{G}_{1S}$ = Potentiel chimique ou l'enthalpie libre du bromure de lithium solide à l'état standard à 25°C

$\mu_{1\infty}$, $\bar{G}_{1\infty}$ = Potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle du bromure en solution à dilution infinie à 25°C

δ = Nombre d'ions par molécule de bromure = 2

R = Constante universelle des gaz

T = Température absolue (= 298,16°K)

$\gamma_{\pm}$ = Coefficient d'activité ionique moyen du bromure en solution à 25°C

m = Molalité

Le terme $2\ RT\ Ln\ (m\ \gamma_{\pm})$ a été calculé pour différentes valeurs de m en utilisant les valeurs de $\gamma_{\pm}$ fournies par HARNED[24] pour des concentrations comprises entre 0 et 63,5 % pondéraux de bromure. Les valeurs de $\gamma_{\pm}$ pour des concentrations comprises entre 63,5 et 65 % de bromure de lithium ont été extrapolées. La valeur du terme $(\bar{G}_{1\infty} - \bar{G}_{1S})$ a été calculée par SHANDRA et GUPTA[21] :

$$\bar{G}_{1\infty} - \bar{G}_{1S} = -58,7 \text{ kjoules/mole}$$

Nous avons pu ainsi calculer :

$$\mu_{1L} - \mu_{1S} = \mu_{1L} - G_{1S} = \mu_{1L}$$

puisque $G_{1S} = 0$ en raison du choix de l'état standard.

Les valeurs de μ_{1L} et μ_{2L} permettent d'atteindre :

$$G_L = (1-x)\ \mu_{2L} + x\mu_{1L}$$

D'où :

$$G_L = \frac{G_L}{x\ M_1 + (1 - x)\ M_2}$$

L'entropie de la solution à 25°C est donc :

$$S_{25} = \frac{h_{25} - g_{L\ 25}}{298,16}$$

La valeur de l'entropie à toute autre température est déduite de la relation :

$$S_{(T)} = S_{25} + \int_{298,16}^{T} Cp \ \frac{dT}{T}$$

Les valeurs de l'entropie de la solution à 25°C pour différentes concentrations pondérales en bromure de lithium ($0,5 \leq X \leq 0,65$) et la relation reliant la chaleur spécifique de la solution, la concentration et la température nous ont permis d'établir l'équation :

$$S\ (X,T) = A(X) + B(X)\ Ln(T) + C(X)\ T \qquad (A\text{-}1\text{-}15)$$

S (kcal/kg °K) ; X (% poids LiBr)

avec :

$$A(X) = -\ 3,2994755 + 2,57853\ X - 0,5658\ X^2 + \frac{X^2 - 1,05\ X + 0,275}{8 + 20\ X}$$

$$B(X) = 0,5291 - 0,32606\ X$$

$$C(X) = 0,000772 - 0,00071\ X$$

1-1-2-7 - MASSE VOLUMIQUE DES SOLUTIONS.-

A partir des valeurs expérimentales de LOWER[14], nous avons établi la relation :

$$\rho = (11,015 - 20,98\ X + 18,8\ X^2)\ X^{0,5}\ T^{-0,15} \qquad (A\text{-}1\text{-}16)$$

ρ (kg/l) ; X (% masse LiBr) ; T (°K)

Domaine de validité

$$0,5 \leq X \leq 0,7$$

$$333°K \leq T \leq 423°K$$

Les valeurs calculées à partir de cette relation ont été portées sur la figure A-1-3.

A-1-2-8 - VISCOSITE DYNAMIQUE DES SOLUTIONS.-

Nous avons extrapolé les valeurs expérimentales de LOWER[14] pour couvrir une plage de température plus importante. Le modèle obtenu est le suivant :

$$\eta = (0,4517 - 1,816X + 2X^2) \exp\left(\frac{1250}{T}\right) \qquad (A-1-17)$$

η (Cp) ; X (% poids LiBr) ; T (°K)

Domaine de validité

$$0,5 \leq X \leq 0,7$$

$$333°K \leq T \leq 423°K$$

La figure A-1-4 reporte les résultats obtenus à partir de cette relation.

A-1-2-9 - CONDUCTIVITE THERMIQUE DES SOLUTIONS.-

Nous avons utilisé la méthode d'estimation des conductivités thermiques de RIEDEL[25], qui fournit des résultats proches des valeurs expérimentales de LOWER[14].

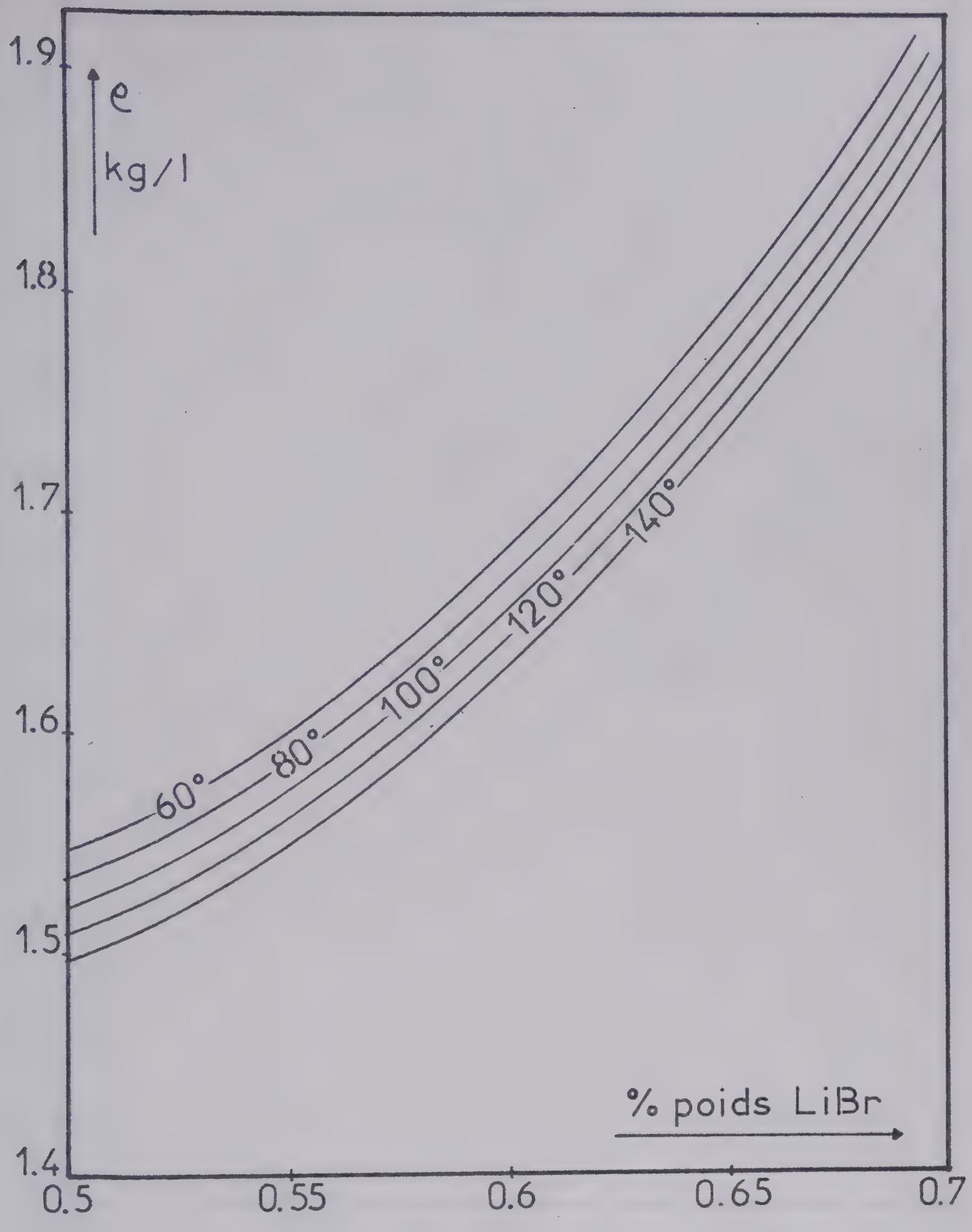


FIG. A1.3 Couple H_2O - LiBr
masse volumique (kg/l)

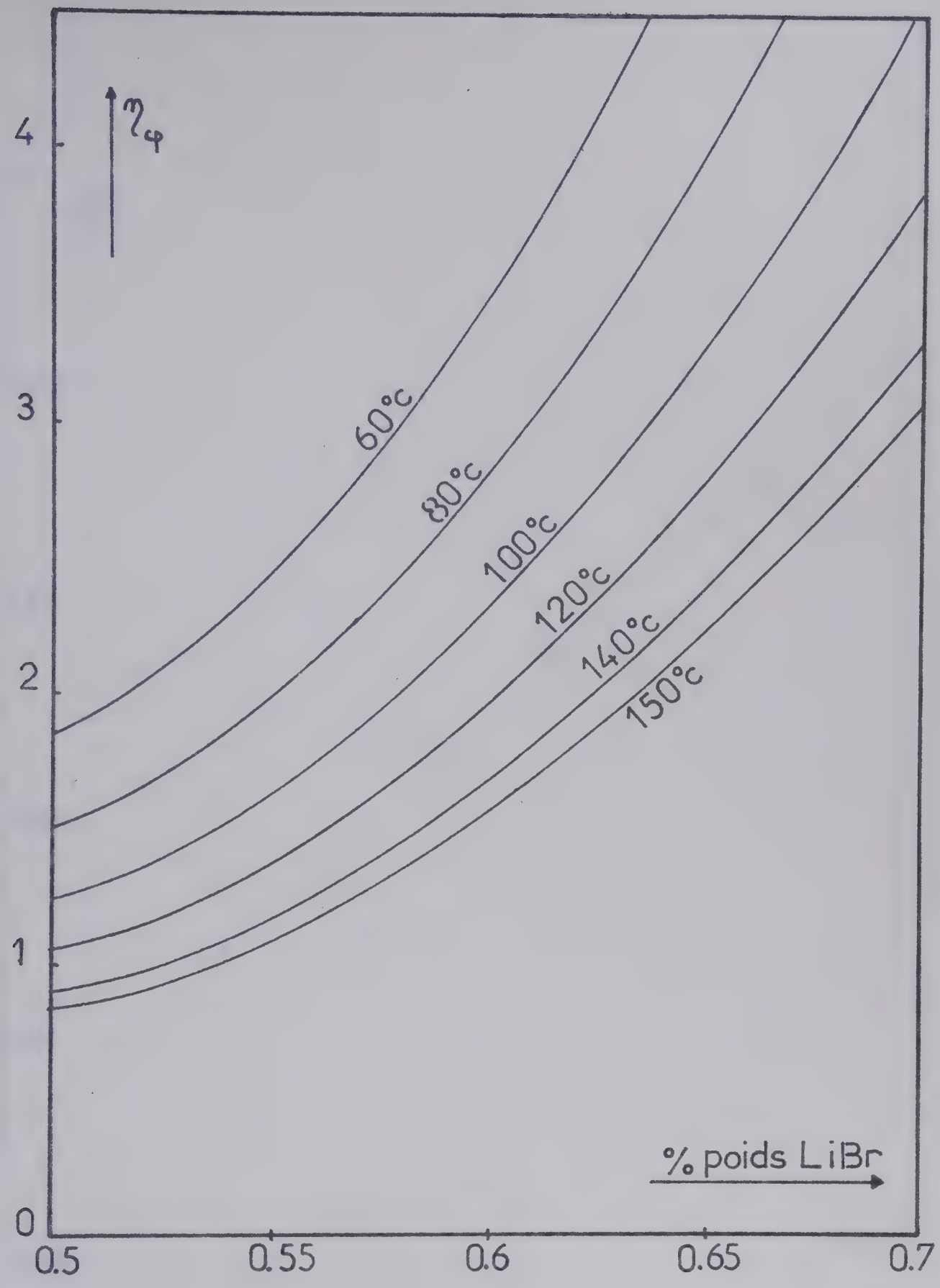


FIG. A1.4 Couple H_2O – LiBr
Viscosité dynamique (cp)

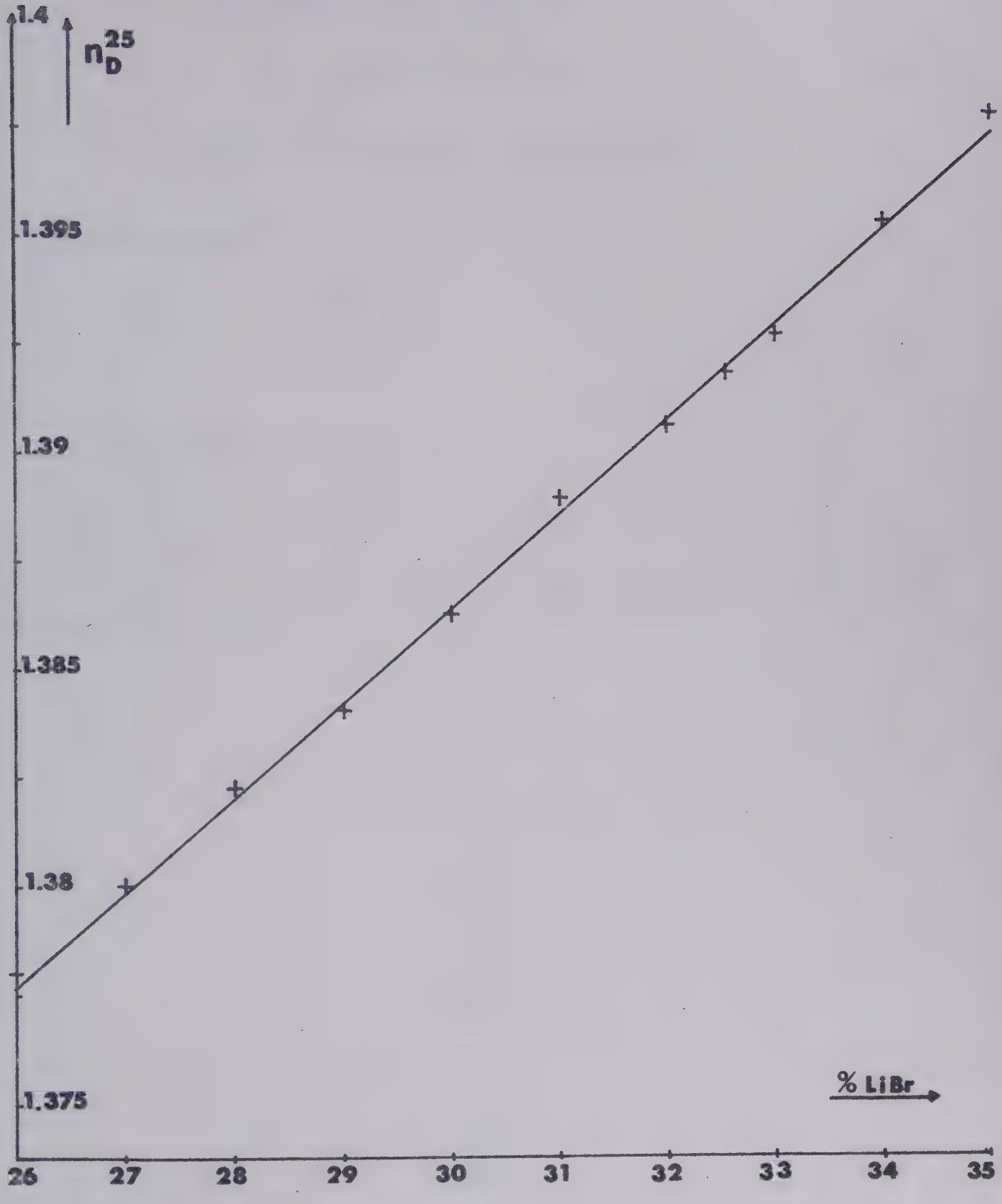


FIG. A1.6 indice de réfraction

La relation obtenue est la suivante :

$$\lambda = 0,588 - 0,207\ \rho\ X \qquad (A-1-18)$$

λ (kcal/h m °C) ρ (kg/l) ; X (% poids LiBr)

Domaine de validité

$$0 \leqslant X \leqslant 0,7$$

$$100 \leqslant t \leqslant 150°C$$

A-1-2-10 - INDICE DE REFRACTION.-

Le choix de la méthode d'analyse des échantillons nous a imposé d'établir une courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction des solutions, les données trouvées dans la littérature étant trop éparses. Le tableau A-1-2 comporte les résultats dont nous nous sommes servi pour établir la courbe d'étalonnage (Fig. A-1-6) à 25°C.

TABLEAU A-1-2

% Poids LiBr	$n^D_{25°C}$	Référence
14,966	1,35662	ICT
18,19	1,36254	"
32,55	1,39194	"
26	1,3780	Nos travaux
27	1,3800	"
28	1,3823	"
29	1,3841	"
30	1,3863	"
31	1,3890	"
32	1,3907	"
33	1,3928	"
34	1,3954	"
35	1,3979	"

- pour l'eau, l'état liquide à 0°C

- pour la soude, la solution à dilution infinie à 20°C,

nous avons établi la relation :

$$h\,(t_o) = -\,215{,}352 + 489{,}948\,X + \frac{47{,}25}{x} \qquad \text{(A-1-19)}$$

h (kcal/kg) ; X (% p masse soude) ; t_o = 93,3°C

$$50\ \% \leqslant X \leqslant 80\ \%\ \text{masse NaOH}$$

La comparaison établie (Tableau A-1-3) entre les valeurs calculées par WILSON et Mc CABE[26] et les valeurs obtenues par notre modèle montre clairement la validité de celui-ci.

A-1-3-1-b - Chaleurs spécifiques des solutions

Après l'essai de plusieurs types de relations, nous nous sommes finalement arrêté à l'expression :

$$Cp = 0{,}2834 + 0{,}06863\ X + \frac{0{,}2289}{} - 12{,}34\ 10^{-5}\ t \qquad \text{(A-1-20)}$$

Cp (kcal/kg °C) ; X (% masse NaOH) ; t (°C)

Domaine de validité

$$0{,}5 \leqslant X \leqslant 0{,}8$$

$$90°C \leqslant t \leqslant 250°C$$

Cette relation semble convenir, étant donné le faible écart moyen entre les valeurs expérimentales[26] et les valeurs calculées (Tableau A-1-4).

TABLEAU A-1-3

Couple H_2O-NaOH

Isotherme de base enthalpique à 93,3°C (200°F)

X % poids NaOH	Enthalpie kcal/kg WILSON et Mc CABE	Enthalpie kcal/kg Notre modèle	Ecart %
50	124,123	124,076	0,038
52	130,351	130,239	0,086
54	136,807	136,670	0,1
56	143,468	143,343	0,087
58	150,323	150,230	0,062
60	157,368	157,312	0,036
62	164,579	164,569	0,006
64	171,962	171,984	-0,013
66	179,513	179,544	-0,018
68	187,229	187,236	-0,004
70	195,113	195,048	0,033
72	203,168	202,970	0,098
74	211,391	210,994	0,188
76	219,780	219,110	0,305
78	228,341	227,313	0,45

Ecart moyen : E = 0,1 %

Notre modèle :

$$H\ (93,3°C) = -\ 215,352 + 489,948\ X + \frac{47,25}{X}$$

X : Concentration pondérale en soude

H : Enthalpie de la solution en kcal/kg de solution

TABLEAU A-1-4

Couple H_2O - NaOH

Chaleurs spécifiques des solutions (kcal/kg °C)

X % poids NaOH	t °C	Cp WILSON et Mc CABE	Cp Notre modèle	Ecart %
50	93,3	0,764	0,764	0
"	115,6	0,762	0,761	0,05
"	126,7	0,762	0,760	0,88
"	148,9	0,761	0,757	0,51
60	93,3	0,697	0,695	0,29
"	115,6	0,693	0,692	0,14
"	126,7	0,691	0,690	0,14
"	148,9	0,688	0,688	0
70	93,3	0,649	0,647	0,31
"	115,6	0,646	0,644	0,31
"	126,7	0,644	0,643	0,16
"	148,9	0,640	0,640	0
78	93,3	0,620	0,619	0,16
"	115,6	0,616	0,616	0
"	126,7	0,615	0,615	0
"	148,9	0,611	0,612	-0,16

Ecart moyen : $\overline{E} = 0,15$ %

Notre modèle :

$$Cp = 0,2834 + 0,06863\ X + \frac{0,2289}{X} - 12,34\ 10^{-5}\ t$$

Cp (kcal/kg °C) ; X (% poids NaOH) ; t (°C)

A-1-3-1-c - Enthalpie des solutions

Les relations obtenues pour l'isotherme de base enthalpique et les chaleurs spécifiques des solutions nous ont permis de calculer l'enthalpie des solutions à toute température :

$$h\,(X,t) = A + Bt + C\,t^2 \qquad (A\text{-}1\text{-}21)$$

avec :

$$A = -\,241,266 + 483,453\;X + \frac{25,886}{X}$$

$$B = 0,2834 + 0,06863\;X + \frac{0,2289}{X}$$

$$C = -\,6,17 \cdot 10^{-5}$$

h (kcal/kg °C) ; X (% masse NaOH) ; t (°C)

Domaine de validité

$$0,5 \leqslant X \leqslant 0,8$$

$$90 \leqslant t \leqslant 250°C$$

Cette relation fournit des résultats très proches des valeurs calculées par WILSON et Mc CABE[26] (Tableau A-1-5).

A-1-3-2 - LOI DE TENSION DE VAPEUR.-

A-1-3-2-a - Méthode d'estimation des points d'ébullition des solutions

Les points normaux d'ébullition des solutions aqueuses de soude ont été déterminés expérimentalement par VON ANTROPOFF et SOMMER[27]. Il est possible, en utilisant la méthode de DUHRING, d'obtenir les points d'ébullition de ces solutions à d'autres pressions. Cette méthode a été appliquée par STANDIFORD et BADGER[28] pour des solutions très concentrées (90 — 98 % masse soude).

TABLEAU A1.5

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS DES ENTHALPIES DES SOLUTIONS EAU-SOUDE CALCULEES PAR MAC CABE ET PAR NOTRE MODELE (KCAL/KG SOLUTION).

% NAOH	TEMP(C)	MACCABE	MODELE	ECART%
0.500	93.333	124.123	124.076	0.038
0.520	93.333	130.351	130.239	0.086
0.540	93.333	136.807	136.670	0.100
0.560	93.333	143.468	143.342	0.087
0.580	93.333	150.323	150.230	0.062
0.600	93.333	157.368	157.312	0.036
0.620	93.333	164.579	164.569	0.006
0.640	93.333	171.962	171.984	-0.013
0.660	93.333	179.513	179.544	-0.018
0.680	93.333	187.229	187.236	-0.003
0.700	93.333	195.113	195.048	0.033
0.720	93.333	203.168	202.970	0.098
0.740	93.333	211.391	210.993	0.188
0.760	93.333	219.780	219.110	0.305
0.780	93.333	228.341	227.313	0.450
0.500	98.888	128.366	128.318	0.039
0.520	98.888	134.518	134.391	0.095
0.540	98.888	140.896	140.739	0.111
0.560	98.888	147.479	147.335	0.098
0.580	98.888	154.262	154.152	0.071
0.600	98.888	161.240	161.168	0.045
0.620	98.888	168.390	168.364	0.015
0.640	98.888	175.724	175.723	0.000
0.660	98.888	183.218	183.231	-0.007
0.680	98.888	190.885	190.873	0.006
0.700	98.888	198.718	198.640	0.040
0.720	98.888	206.724	206.519	0.099
0.740	98.888	214.902	214.502	0.186
0.760	98.888	223.257	222.581	0.303
0.780	98.888	231.780	230.749	0.445
0.500	104.444	132.607	132.557	0.037
0.520	104.444	138.684	138.539	0.105
0.540	104.444	144.984	144.805	0.124
0.560	104.444	151.484	151.324	0.106
0.580	104.444	158.190	158.071	0.075
0.600	104.444	165.096	165.021	0.045
0.620	104.444	172.196	172.157	0.023
0.640	104.444	179.474	179.459	0.008
0.660	104.444	186.918	186.914	0.002
0.680	104.444	194.535	194.508	0.014
0.700	104.444	202.318	202.228	0.045
0.720	104.444	210.279	210.064	0.102
0.740	104.444	218.413	218.008	0.185
0.760	104.444	226.730	226.049	0.300
0.780	104.444	235.218	234.182	0.441
0.500	110.000	136.846	136.792	0.039
0.520	110.000	142.840	142.684	0.109
0.540	110.000	149.062	148.867	0.131
0.560	110.000	155.485	155.310	0.112
0.580	110.000	162.118	161.986	0.082
0.600	110.000	168.951	168.871	0.048
0.620	110.000	176.001	175.946	0.032
0.640	110.000	183.224	183.192	0.017
0.660	110.000	190.613	190.594	0.010
0.680	110.000	198.179	198.138	0.021
0.700	110.000	205.907	205.813	0.046
0.720	110.000	213.824	213.606	0.102
0.740	110.000	221.918	221.510	0.184
0.760	110.000	230.196	229.514	0.297
0.780	110.000	238.652	237.611	0.436
0.500	115.555	141.079	141.023	0.040
0.520	115.555	146.996	146.825	0.116
0.540	115.555	153.140	152.925	0.141
0.560	115.555	159.479	159.291	0.118
0.580	115.555	166.040	165.896	0.087
0.600	115.555	172.807	172.716	0.053
0.620	115.555	179.796	179.730	0.037
0.640	115.555	186.968	186.919	0.026
0.660	115.555	194.307	194.269	0.020
0.680	115.555	201.818	201.764	0.027
0.700	115.555	209.502	209.393	0.052

TABLEAU A-1-5 (suite 1)

0.720	115.555	217.368	217.144	0.103	
0.740	115.555	225.474	225.007	0.207	
0.760	115.555	233.663	232.974	0.295	
0.780	115.555	242.080	241.035	0.431	
0.500	121.111	145.318	145.251	0.046	
0.520	121.111	151.146	150.962	0.121	
0.540	121.111	157.207	156.979	0.145	
0.560	121.111	163.466	163.269	0.122	
0.580	121.111	169.968	169.803	0.097	
0.600	121.111	176.657	176.558	0.056	
0.620	121.111	183.585	183.511	0.040	
0.640	121.111	190.702	190.644	0.030	
0.660	121.111	197.990	197.941	0.025	
0.680	121.111	205.452	205.387	0.031	
0.700	121.111	213.080	212.970	0.051	
0.720	121.111	220.902	220.678	0.101	
0.740	121.111	229.018	228.501	0.226	
0.760	121.111	237.119	236.430	0.290	
0.780	121.111	245.496	244.457	0.424	
0.500	126.666	149.551	149.474	0.052	
0.520	126.666	155.296	155.095	0.129	
0.540	126.666	161.274	161.029	0.151	
0.560	126.666	167.451	167.242	0.125	
0.580	126.666	173.879	173.706	0.099	
0.600	126.666	180.501	180.395	0.059	
0.620	126.666	187.368	187.287	0.043	
0.640	126.666	194.440	194.364	0.039	
0.660	126.666	201.668	201.609	0.030	
0.680	126.666	209.080	209.006	0.035	
0.700	126.666	216.663	216.543	0.055	
0.720	126.666	224.435	224.208	0.101	
0.740	126.666	232.507	231.991	0.222	
0.760	126.666	240.569	239.882	0.285	
0.780	126.666	248.913	247.874	0.418	
0.500	132.222	153.785	153.694	0.059	
0.520	132.222	159.446	159.225	0.138	
0.540	132.222	165.335	165.076	0.156	
0.560	132.222	171.435	171.213	0.129	
0.580	132.222	177.785	177.606	0.101	
0.600	132.222	184.340	184.229	0.060	
0.620	132.222	191.146	191.061	0.044	
0.640	132.222	198.168	198.081	0.044	
0.660	132.222	205.346	205.273	0.036	
0.680	132.222	212.702	212.621	0.038	
0.700	132.222	220.235	220.113	0.056	
0.720	132.222	227.963	227.735	0.100	
0.740	132.222	235.991	235.478	0.217	
0.760	132.222	244.019	243.331	0.282	
0.780	132.222	252.324	251.287	0.411	
0.500	137.777	158.012	157.909	0.065	
0.520	137.777	163.568	163.350	0.133	
0.540	137.777	169.396	169.118	0.164	
0.560	137.777	175.407	175.179	0.130	
0.580	137.777	181.685	181.501	0.101	
0.600	137.777	188.174	188.059	0.061	
0.620	137.777	194.979	194.830	0.077	
0.640	137.777	201.890	201.794	0.048	
0.660	137.777	209.013	208.933	0.038	
0.680	137.777	216.318	216.232	0.040	
0.700	137.777	223.802	223.678	0.055	
0.720	137.777	231.485	231.257	0.099	
0.740	137.777	239.469	238.960	0.212	
0.760	137.777	247.463	246.776	0.278	
0.780	137.777	255.735	254.697	0.406	
0.500	143.333	162.246	162.122	0.076	
0.520	143.333	167.729	167.472	0.153	
0.540	143.333	173.446	173.158	0.166	
0.560	143.333	179.379	179.141	0.133	
0.580	143.333	185.579	185.393	0.100	
0.600	143.333	192.002	191.886	0.060	
0.620	143.333	198.802	198.596	0.104	
0.640	143.333	205.607	205.503	0.051	
0.660	143.333	212.680	212.590	0.042	
0.680	143.333	219.935	219.840	0.043	
0.700	143.333	227.368	227.240	0.057	
0.720	143.333	235.002	234.776	0.096	
0.740	143.333	242.946	242.439	0.209	
0.760	143.333	250.897	250.217	0.271	
0.780	143.333	259.135	258.103	0.399	
0.500	148.888	166.474	166.330	0.086	
0.520	148.888	171.863	171.590	0.159	
0.540	148.888	177.496	177.192	0.171	
0.560	148.888	183.340	183.100	0.131	
0.580	148.888	189.468	189.281	0.099	

TABLEAU A-1-5 (suite 2)

0.600	148.888	195.824	195.708	0.059	
0.620	148.888	202.568	202.357	0.104	
0.640	148.888	209.318	209.208	0.053	
0.660	148.888	216.341	216.242	0.045	
0.680	148.888	223.541	223.443	0.044	
0.700	148.888	230.924	230.797	0.055	
0.720	148.888	238.513	238.291	0.093	
0.740	148.888	246.413	245.913	0.203	
0.760	148.888	254.330	253.654	0.266	
0.780	148.888	262.530	261.504	0.391	
0.500	154.444	170.701	170.534	0.098	
0.520	154.444	175.996	175.705	0.165	
0.540	154.444	181.540	181.224	0.174	
0.560	154.444	187.307	187.055	0.135	
0.580	154.444	193.385	193.165	0.114	
0.600	154.444	199.646	199.527	0.060	
0.620	154.444	206.335	206.115	0.106	
0.640	154.444	213.029	212.910	0.056	
0.660	154.444	220.002	219.891	0.050	
0.680	154.444	227.146	227.043	0.045	
0.700	154.444	234.485	234.352	0.057	
0.720	154.444	242.024	241.802	0.092	
0.740	154.444	249.880	249.385	0.198	
0.760	154.444	257.763	257.088	0.262	
0.780	154.444	265.924	264.903	0.384	
0.500	160.000	174.929	174.735	0.111	
0.520	160.000	180.129	179.815	0.174	
0.540	160.000	185.585	185.252	0.179	
0.560	160.000	191.268	191.006	0.137	
0.580	160.000	197.240	197.046	0.099	
0.600	160.000	203.463	203.342	0.059	
0.620	160.000	210.096	209.870	0.108	
0.640	160.000	216.735	216.608	0.059	
0.660	160.000	223.657	223.537	0.054	
0.680	160.000	230.746	230.640	0.046	
0.700	160.000	238.041	237.902	0.058	
0.720	160.000	245.530	245.310	0.089	
0.740	160.000	253.341	252.852	0.193	
0.760	160.000	261.191	260.518	0.258	
0.780	160.000	269.308	268.297	0.375	
0.500	165.555	179.157	178.932	0.126	
0.520	165.555	184.257	183.922	0.182	
0.540	165.555	189.624	189.275	0.184	
0.560	165.555	195.218	194.953	0.136	
0.580	165.555	201.124	200.922	0.100	
0.600	165.555	207.280	207.152	0.061	
0.620	165.555	213.852	213.620	0.108	
0.640	165.555	220.435	220.301	0.061	
0.660	165.555	227.307	227.178	0.057	
0.680	165.555	234.346	234.232	0.049	
0.700	165.555	241.591	241.448	0.059	
0.720	165.555	249.030	248.813	0.087	
0.740	165.555	256.796	256.315	0.187	
0.760	165.555	264.613	263.943	0.253	
0.780	165.555	272.702	271.688	0.372	
0.500	171.111	183.379	183.125	0.139	
0.520	171.111	188.385	188.025	0.191	
0.540	171.111	193.663	193.295	0.190	
0.560	171.111	199.163	198.897	0.134	
0.580	171.111	205.002	204.795	0.101	
0.600	171.111	211.091	210.960	0.062	
0.620	171.111	217.602	217.367	0.108	
0.640	171.111	224.129	223.992	0.062	
0.660	171.111	230.952	230.815	0.059	
0.680	171.111	237.941	237.820	0.051	
0.700	171.111	245.135	244.991	0.059	
0.720	171.111	252.524	252.313	0.084	
0.740	171.111	260.246	259.775	0.181	
0.760	171.111	268.030	267.366	0.248	
0.780	171.111	276.085	275.075	0.366	
0.500	176.666	187.601	187.314	0.153	
0.520	176.666	192.507	192.123	0.199	
0.540	176.666	197.690	197.311	0.192	
0.560	176.666	203.102	202.836	0.131	
0.580	176.666	208.874	208.663	0.101	
0.600	176.666	214.896	214.763	0.062	
0.620	176.666	221.346	221.109	0.107	
0.640	176.666	227.824	227.677	0.064	
0.660	176.666	234.591	234.449	0.061	
0.680	176.666	241.530	241.404	0.052	
0.700	176.666	248.674	248.529	0.058	
0.720	176.666	256.013	255.809	0.080	
0.740	176.666	263.691	263.231	0.175	
0.760	176.666	271.441	270.784	0.242	

TABLEAU A-1-5 (suite

0.780	176.666	279.463	278.457	0.360	
0.500	182.222	191.818	191.500	0.166	
0.520	182.222	196.629	196.219	0.209	
0.540	182.222	201.713	201.323	0.193	
0.560	182.222	207.040	206.772	0.130	
0.580	182.222	212.741	212.529	0.100	
0.600	182.222	218.696	218.563	0.061	
0.620	182.222	225.085	224.848	0.105	
0.640	182.222	231.513	231.360	0.066	
0.660	182.222	238.224	238.079	0.061	
0.680	182.222	245.113	244.986	0.052	
0.700	182.222	252.208	252.065	0.057	
0.720	182.222	259.496	259.301	0.075	
0.740	182.222	267.136	266.683	0.169	
0.760	182.222	274.846	274.198	0.236	
0.780	182.222	282.835	281.837	0.353	
0.500	187.777	196.035	195.681	0.181	
0.520	187.777	200.746	200.310	0.217	
0.540	187.777	205.729	205.332	0.193	
0.560	187.777	210.974	210.703	0.128	
0.580	187.777	216.602	216.390	0.098	
0.600	187.777	222.491	222.358	0.059	
0.620	187.777	228.819	228.583	0.103	
0.640	187.777	235.196	235.038	0.067	
0.660	187.777	241.852	241.704	0.061	
0.680	187.777	248.691	248.562	0.052	
0.700	187.777	255.735	255.595	0.055	
0.720	187.777	262.980	262.789	0.073	
0.740	187.777	270.574	270.131	0.164	
0.760	187.777	278.247	277.609	0.229	
0.780	187.777	286.202	285.212	0.346	
0.500	193.333	200.252	199.859	0.196	
0.520	193.333	204.863	204.398	0.227	
0.540	193.333	209.741	209.336	0.193	
0.560	193.333	214.902	214.632	0.126	
0.580	193.333	220.457	220.248	0.095	
0.600	193.333	226.280	226.151	0.057	
0.620	193.333	232.546	232.314	0.100	
0.640	193.333	238.874	238.713	0.067	
0.660	193.333	245.474	245.327	0.060	
0.680	193.333	252.263	252.136	0.051	
0.700	193.333	259.258	259.123	0.052	
0.720	193.333	266.457	266.274	0.069	
0.740	193.333	274.008	273.576	0.158	
0.760	193.333	281.641	281.016	0.222	
0.780	193.333	289.563	288.584	0.338	
0.500	198.888	204.468	204.032	0.213	
0.520	198.888	208.979	208.481	0.238	
0.540	198.888	213.746	213.337	0.191	
0.560	198.888	218.824	218.556	0.122	
0.580	198.888	224.307	224.101	0.092	
0.600	198.888	230.063	229.939	0.054	
0.620	198.888	236.269	236.041	0.096	
0.640	198.888	242.546	242.384	0.067	
0.660	198.888	249.091	248.945	0.059	
0.680	198.888	255.830	255.705	0.049	
0.700	198.888	262.774	262.646	0.049	
0.720	198.888	269.930	269.754	0.065	
0.740	198.888	277.435	277.016	0.151	
0.760	198.888	285.030	284.418	0.215	
0.780	198.888	292.919	291.951	0.330	
0.500	204.444	208.679	208.203	0.228	
0.520	204.444	213.096	212.562	0.251	
0.540	204.444	217.752	217.334	0.192	
0.560	204.444	222.741	222.477	0.118	
0.580	204.444	228.152	227.951	0.088	
0.600	204.444	233.841	233.723	0.050	
0.620	204.444	239.985	239.765	0.092	
0.640	204.444	246.213	246.052	0.066	
0.660	204.444	252.708	252.560	0.058	
0.680	204.444	259.163	259.270	-0.041	
0.700	204.444	266.285	266.166	0.045	
0.720	204.444	273.396	273.231	0.060	
0.740	204.444	280.858	280.453	0.144	
0.760	204.444	288.413	287.818	0.206	
0.780	204.444	296.269	295.315	0.322	

ECART MOYEN = 0.126 %

STOP
%EOD

TOTAL TIME: 0 H 2 M 36 S RUN TIME

Les pentes des droites de DUHRING (x = Cte) sont calculées aux points normaux d'ébullition des solutions en utilisant l'équation de CLAPEYRON :

$$D = T' \cdot \Delta H \cdot \Delta V'/T \cdot \Delta H' \cdot \Delta V \qquad (A\text{-}1\text{-}22)$$

où :

D = Pente de la droite de DUHRING pour un titre fixé

T = Point d'ébullition de l'eau pure sous pression atmosphérique (T = 671,7°R)

T' = Point d'ébullition de la solution sous pression atmosphérique (°R)

ΔV = Changement de volume spécifique de l'eau pure dû à la vaporisation à T(°R) ou, avec une erreur négligeable, le volume de la vapeur saturée

$\Delta V'$ = Avec une erreur négligeable, le volume spécifique de la vapeur surchauffée à pression atmosphérique et à la température T'

ΔH = Chaleur latente de vaporisation de l'eau pure à T

$\Delta H'$ = Chaleur latente d'évaporation de l'eau en solution à pression atmosphérique et à la température T'

Les quantités T, ΔV, $\Delta V'$ et ΔH sont tirées des Tables de Vapeur d'Eau, T' des valeurs expérimentales de SOMMER et ANTROPOFF[23].

L'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau en solution à la pression atmosphérique et à la température T' peut être calculée en utilisant la relation :

$$(\Delta H')_m = (\overline{H})_{eau} - (\overline{h})_{eau}$$

où :

$(\overline{H})_{eau}$ = Enthalpie molaire partielle de l'eau dans la phase vapeur à T'

$(\overline{h})_{eau}$ = Enthalpie molaire partielle de l'eau dans la solution à T'

La phase vapeur étant constituée d'eau pure, l'enthalpie molaire partielle de l'eau dans cette phase est égale à son enthalpie molaire spécifique à la même pression et à la même température T'.

De plus, les propriétés des grandeurs molaires partielles permettent d'écrire :

$$(\bar{h})_{eau} = (h)_m - x \frac{d(h)_m}{dX} \qquad \text{à T et P constantes}$$

où : $(h)_m$ = Enthalpie molaire de la solution (cal/mole)

x = Concentration molaire en soude

Le passage des concentrations molaires aux concentrations massiques permet d'écrire :

$$(h)_m - x \frac{d(h)_m}{dX} = M\left(h - X \frac{dh}{dX}\right)$$

où : h = Enthalpie spécifique de la solution (cal/g)

X = Concentration massique en soude

M = Masse molaire de l'eau

Ainsi :

$$(\Delta H')_m = (H)_{eau} - M\left(h - X \frac{dh}{dX}\right)$$

$$M \Delta H' = M H - M\left(h - X \frac{dh}{dX}\right)$$

$$\Delta H' = H - h + X \frac{dh}{dX} \qquad \text{(A-1-23)}$$

où : $\Delta H'$ = Chaleur latente de vaporisation de l'eau en solution à T' (kcal/kg)

H = Enthalpie spécifique de la vapeur d'eau à P et T' (kcal/kg)

h = Enthalpie de la solution à P et T' (kcal/kg)

Les relations (A-1-21), (A-1-22) et (A-1-23) ont permis le calcul des pentes des droites de DUHRING pour différentes concentrations (Tableau A-1-6) et l'établissement de la relation :

$$D(X) = 5,2997 - 7,91\ X + 5,23\ X^2 - \frac{0,7812}{X} \qquad (A-1-24)$$

A partir des points normaux d'ébullition expérimentaux, le modèle suivant a pu être calculé :

$$t'_1 = -\ 175,7954\ \mathrm{Log}\ (1 - X) + 92,08 \qquad (A-1-25)$$

où ; t'_1(°C) = Température d'ébullition de la solution de titre X à la pression atmosphérique

Les expressions (A-1-24) et (A-1-25) conduisent à :

$$t' = D\ (t - 100) + t'_1 \qquad (A-1-26)$$

Cette relation permet le calcul de la température d'ébullition t'(°C) de la solution de titre X (% masse NaOH) sous la pression p correspondant à la température d'ébullition t (°C) de l'eau pure.

Nous avons porté sur la figure (2-) la courbe de solubilité du couple eau - soude[29] ainsi que diverses droites de DUHRING.

L'ensemble des relations paramétriques que nous avons mis au point pour le couple eau - soude est valide dans les domaines suivants :

$$0,5 \leqslant X \leqslant 0,8$$

$$90°C \leqslant t' \leqslant 250°C$$

La précision des résultats fournis par cette relation permet toutefois l'extrapolation dans le voisinage de ces domaines.

TABLEAU A-1-6

Pentes des droites de DUHRING (Couple eau-soude)

$T = 671,7°R$

$\Delta H = 539,077$ kcal/kg

$\Delta V = 1692,96$ cuft/lb

$D = T' \cdot \Delta H \cdot \Delta V' / T \cdot \Delta H' \cdot \Delta V$

$\Delta H' = H - h + X\, dh/dX$

X % NaOH	T' °R	H kcal/kg	h kcal/kg	Xdh/dX kcal/kg	H' kcal/kg	V' cuft/lb	D
50	752,7	660,76	163,43	128,55	625,88	1911,51	1,0898
60	785,1	669,28	205,45	191,46	655,29	1997,54	1,1345
70	822,9	679,2	253,26	250,11	676,05	2096,00	1,2094
75	846,3	685,33	279,54	278,09	683,88	2158,23	1,2660
80	875,1	692,89	308,06	305,16	689,39	2232,78	1,3424

Pente des droites de DUHRING :

$$D(X) = 5,2997 - 7,91\, X + 5,23\, X^2 - 0,7812/X$$

A-1-4 - EAU - ETHYLENE GLYCOL.-

A-1-4-1 - TENSIONS DE VAPEUR.-

TRIMBLE et POTTS[30] ont montré que ces solutions suivaient de façon satisfaisante la loi de RAOULT.

A partir des mesures expérimentales des tensions de vapeur, ils ont proposé une loi de la forme :

$$\text{Log}_{10} P = A + \frac{B}{T}$$

P (mm Hg) ; T (°K)

% Masse de glycol	A	- B
0	8,712	2178
10	8,700	2182
20	8,690	2185
30	8,680	2188
40	8,670	2190
50	8,669	2201
60	8,664	2220
70	8,668	2250
80	8,673	2293
90	8,700	2386
95	8,800	2528
97	8,900	2632
98	8,950	2694
99	9,025	2800
100	9,158	2952

A-1-4-2 - CHALEURS SPECIFIQUES DES SOLUTIONS.-

$$Cp = A + Bt$$

Cp (kcal/kg °C) ; t (°C)

% Poids glycol	A	10^4 . B
90	0,591	10,8
100	0,543	10,8

A-1-4-3 - VISCOSITE DYNAMIQUE.-

$$\eta = A \exp\left(B + \frac{C}{T}\right)$$

η (kg/m h) ; T (°K)

$$360°K < T < 410°K$$

% Poids glycol	A	B	C
30	3,6	-5,962	2400.591
100	3,6	-5,588	2353,345

A-1-4-4 - CONDUCTIVITE THERMIQUE.-

$$\lambda = A + Bt$$

λ (kcal/h m °C) ; t (°C)

$$90°C < t < 140°C$$

% Poids glycol	A	10^4 . B
90	0,2737	- 5,367
100	0,2676	- 6,709

A-1-4-5 - MASSE VOLUMIQUE.-

$$\rho = A + Bt$$

ρ (kg/m^3) ; t (°C)

$90°C \leqslant t \leqslant 140°C$

% poids glycol	A	B
90	1130,2	- 0,8272
100	1128,3	- 0,7375

Les relations concernant les chaleurs spécifiques, les viscosités, les conductivités et les masses volumiques des solutions ont été mises au point à partir des valeurs fournies par l'Industrial Solvent Handbook[31].

o

o o

A N N E X E A-2

ETUDE THEORIQUE DE LA POMPE A CHALEUR A ABSORPTION

A-2-1 - ANALYSE ENTHALPIQUE DU CYCLE : DETAIL DU CALCUL DES ENTHALPIES

A-2-2 - INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LE COP

A-2-3 - COUPLE METHANOL - GLYCOL

A-2-4 - COUPLE EAU - GLYCOL

A-2-5 - ESTIMATION DU COP : COUPLE EAU - BROMURE DE LITHIUM

A-2-6 - ESTIMATION DU COP : COUPLE EAU - SOUDE

A-2-7 - CALCUL DU COP PAR ORDINATEUR

A-2-1 - ANALYSE ENTHALPIQUE DU CYCLE : DETAIL DU CALCUL DES ENTHALPIES.-

Etats de référence choisis

- Calorigène : liquide pur à la température T_{01}
- Absorbant : liquide ou solide (cas des sels) pur à T_{02}

Le calcul des enthalpies des solutions impose de choisir une température de référence T_R à laquelle sont mesurées les chaleurs intégrales de solution.

Par rapport à ces états de référence, nous pouvons déterminer les enthalpies du calorigène pur, liquide ou vapeur, et les enthalpies des solutions. La seule hypothèse formulée est que l'influence de la pression sur les chaleurs spécifiques des corps purs ou de la solution est négligeable.

- Enthalpie du calorigène pur (liquide) à la température T

$$h_L = \int_{T_{01}}^{T} Cp_L \, dT$$

- Enthalpie du calorigène pur (vapeur) à la température T_V où T_V est la température d'équilibre sous la pression considérée :

$$H_V = \int_{T_{01}}^{T_V} Cp_L \, dT + \Lambda_{T_V}$$

En cas de surchauffe de la vapeur ($T > T_V$) :

$$H_V = \int_{T_{01}}^{T_V} Cp_L \, dT + \Lambda_{T_V} + \int_{T_V}^{T} Cp_V \, dT$$

- Enthalpie d'une solution de titre x (% masse calorigène) à la température T

$$h(X,T) = \int_{T_{01}}^{T_R} Cp_L \, dT + (1-X) \int_{T_{02}}^{T_R} Cp_2 \, dT + q_{X,T_R} + \int_{T_R}^{T} Cp_S \, dT$$

où : X = % masse calorigène

Cp_L = Chaleur spécifique du calorigène liquide pur

Cp_2 = " " " de l'absorbant pur

Cp_X = " " " de la solution

q_{X,T_R} = Enthalpie intégrale de solution pour la solution de titre X, mesurée à T_R (kcal/kg de solution)

Un bilan thermique sur l'absorbeur conduit par exemple à l'expression :

$$Q_{ABS} = H_V + L\, h\,(X_{10}, t_{10}) - (L+1)\, h\,(X_4, T_4)$$

La vapeur en provenance de l'évaporateur n'étant pas surchauffée :

$$H_V = \int_{T_{01}}^{T_E} Cp_L \, dT + \Lambda_{T_E}$$

Le terme $L\, h_{10} - (L+1)\, h_4$ est égal à :

$$L\, h_{10} - (L+1)\, h_4 = L\, X_{10} \int_{T_{01}}^{T_R} Cp_L dT + (1-X_{10}) \int_{T_{02}}^{T_R} Cp_2 dT + q_{X_{10},T_R} + \int_{T_R}^{T_{10}} Cp_{X_{10}} dT$$

$$- (L+1)\, X_4 \int_{T_{01}}^{T_R} Cp_L dT + (1-X_4) \int_{T_{02}}^{T_R} Cp_2 dT + q_{X_4,T_R} + \int_{T_R}^{T_4} Cp_{X_4} dT$$

Un bilan matière sur le calorigène conduit à l'expression :

$$1 + L\,X_{10} = (L+1)\,X_4$$

que l'on peut aussi écrire :

$$L\,(1 - X_{10}) = (L+1)\,(1 - X_2)$$

Ces expressions conduisent à :

$$L\,h_{10} - (L+1)\,h_4 = -\int_{T_{01}}^{T_R} Cp_L\,dT + L\,q_{X_{10},T_R} - (L+1)\,q_{X_4,T_R} + L\int_{T_R}^{T_{10}} Cp_{X_{10}}\,dT - (L+1)\int_{T_R}^{T_4} Cp_{X_{10}}\,dT$$

En choisissant comme température de référence la température de sortie de l'absorbeur : $(T_R = T_4)$

$$L\,h_{10} - (L+1)\,h_4 = -\int_{T_{01}}^{T_4} Cp_L\,dT + L\,q_{X_{10},T_4} - (L+1)\,q_{X_4,T_4} + L\int_{T_4}^{T_{10}} Cp_{X_{10}}\,dT$$

Nous obtenons donc :

$$Q_{ABS} = \int_{T_{01}}^{T_E} Cp_L\,dT + \wedge_{T_E} - \int_{T_{01}}^{T_4} Cp_L\,dT + L\,q_{X_{10},T_4} - (L+1)\,q_{X_4,T_4} + L\int_{T_4}^{T_{10}} Cp_{X_{10}}\,dT$$

$$Q_{ABS} = \wedge_{T_E} - \int_{T_E}^{T_4} Cp_L\,dT + \Delta q_{T_4} + L\int_{T_4}^{T_{10}} Cp_{X_{10}}\,dT$$

avec : $\Delta q_{T_4} = L\,q_{X_{10},T_4} - (L+1)\,q_{X_4,T_4}$

A-2-2 - INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LE COEFFICIENT DE PERFORMANCE.-

Température à l'évaporateur $T_E = 60°C$

Température au condenseur $T_{CO} = 120°C$

Température en fin d'absorption $T_4 = 120°C$

Différence de température à l'échangeur $T_{10} - T_4 = 10°C$

Débit de fluide calorigène : 1 kg

$$COP = 1 + \frac{\lambda_{T_E} - \bar{C}p_L (T_{CO} - T_E)}{\lambda_{T_{CO}} + 10\ L\ Cp_S}$$

A-2-2-1 - Agent calorigène : eau

$\lambda_{60°C} = 550$ kcal/kg

$\lambda_{120°C} = 520$ kcal/kg $\qquad \bar{C}p_L = 1$ kcal/kg °C

COP : $\bar{C}p_S$ / L	0,5 kcal/kg °C	0,6 kcal/kg °C	0,7 kcal/kg °C	0,8 kcal/kg °C
5	1,899	1,890	1,883	1,875
10	1,859	1,845	1,830	1,817
15	1,823	1,803	1,784	1,765
20	1,790	1,765	1,742	1,720

kg sol pauvre

A-2-2-2 - Agent calorigène : méthanol

$\Lambda_{60°C}$ = 260 kcal/kg

$\Lambda_{120°C}$ = 222 kcal/kg $\quad \overline{Cp}_L$ = 0,65 kcal/kg °C

COP

L \ Cp_S	0,5 kcal/kg °C	0,6 kcal/kg °C	0,7 kcal/kg °C	0,8 kcal/kg °C
5	1,884	1,867	1,85	1,834
10	1,803	1,775	1,749	1,724
15	1,736	1,702	1,670	1,641
20	1,68	1,640	1,605	1,574

kg sol pauvre

A-2-3 - COUPLE METHANOL - GLYCOL.-

- Chaleur latente de condensation du méthanol

T°C	60	70	130	140	150
Λ cal/mole	8320	8160	6960	6688	6400

- Chaleurs spécifiques

Méthanol Cp_L = 20,8 cal/mole °C

Glycol $Cp = 33,67 + 6,7 \cdot 10^{-2}\ t$ cal/mole °C

A-2-3-1 - Influence du débit et du reflux

$T_{CO} = 150°C \Longrightarrow$ Haute pression = 13 b

Différence de température à l'échangeur : $\Delta T = T_{10} - T_4 = 10°C$

$T_{absorbeur} = 150°C \Longrightarrow \begin{cases} T_{10} = 155°C \Longrightarrow x_{10} \quad 0,04 \\ T_4 = 145°C \Longrightarrow x_4 = 0,055 \quad (\%\ mol\ CH_3OH) \end{cases}$

$x_4 = 0,055 \Longrightarrow$ Reflux minimum = $R_m = 0,53$

C C P / L — R	10 mol/mol de vap.	20 mol/mol de vap.	30 mol/mol de vap.	40 mol/mol de vap.
0	1,592	1,422	1,330	1,271
R_m	1,451	1,346	1,282	1,238
1	1,373	1,298	1,249	1,214
2	1,272	1,230	1,200	1,76

L = 10 et L = 20 $\quad Cp_S = 43,8$ cal/mole °C

L = 30 $\quad Cp_S = 43,3$ cal/mole °C

L = 40 $\quad Cp_S = 43,1$ cal/mole °C

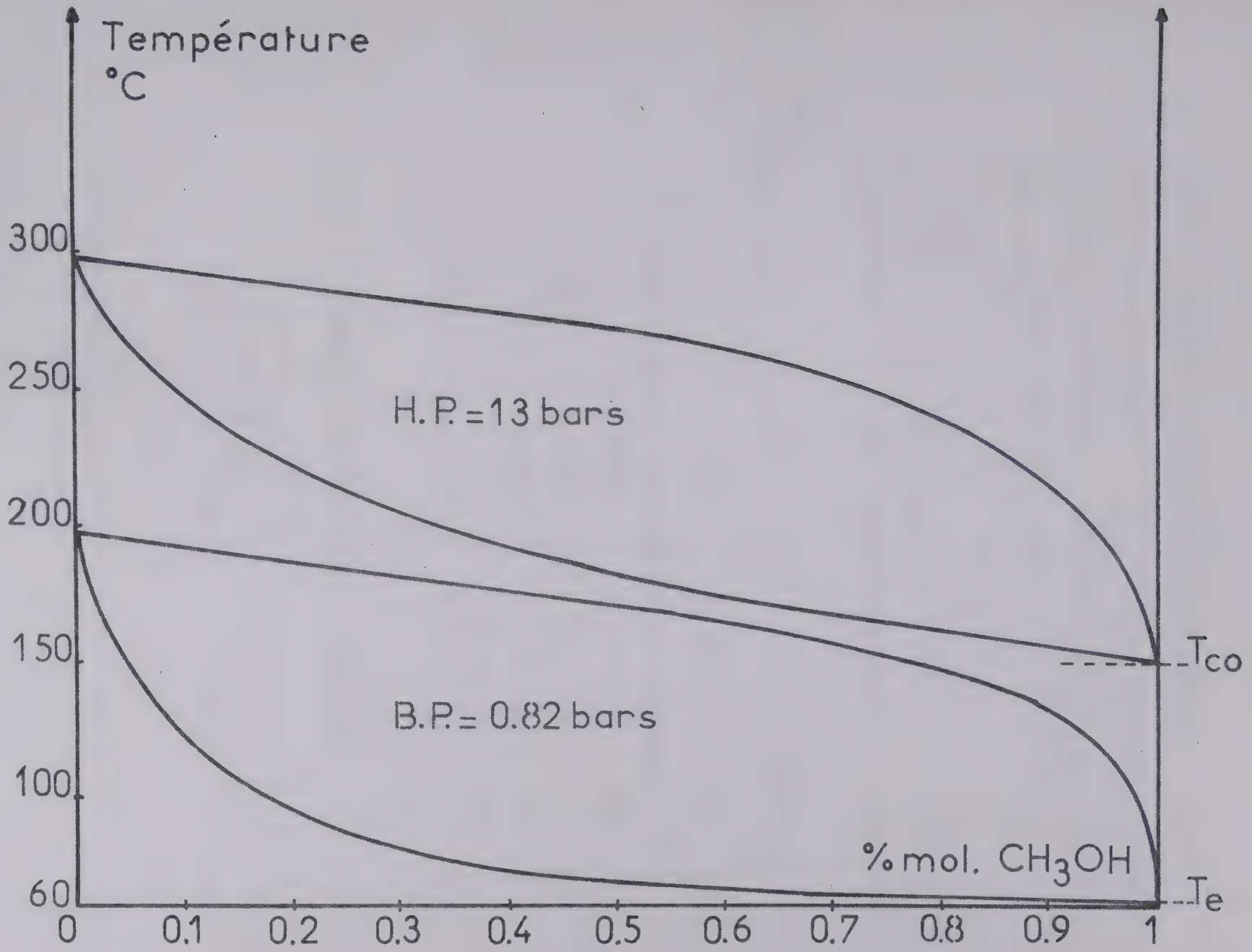


FIG. A2.1 COUPLE Méthanol-Glycol

A-2-3-2 - Influence de la température au condenseur

Débit de solution pauvre L = 20 moles/mole de vapeur

Différence de température à l'échangeur $T = T_{10} - T_4 = 10°C$

$T_{absorbeur} = 150°C \Longrightarrow \begin{cases} T_4 = 145°C \\ T_{10} = 155°C \end{cases}$

$x_4 = 0,055 \longrightarrow$ Reflux minimum $R_m = 0,53$

$x_{10} = 0,0078 \longrightarrow$ Chaleur spécifique solution $Cp_S = 43,8$ cal/mole °C

Cp_S \ T_{CO} °C / R	130	140	150
0	1,445	1,434	1,422
R_m	1,359	1,352	1,346
1	1,307	1,302	1,298
2	1,234	1,232	1,230

A-2-3-3 - Influence de la température à l'absorbeur

$T_{condensation} = 130°C$

Différence de température à l'échangeur $T = T_{10} - T_4 = 10°C$

Débit de solution pauvre L = 20 moles/mole de vapeur

T_4	125	135	145	°C
x_4	0,095	0,075	0,055	% mol.
R_m	0,33	0,4	0,53	
x_{10}	0,05	0,02875	0,0078	% mol.
Cp_S	41, 3	42,7	43,8	cal/mole °C

COP

R \ T_4 °C	125	135	145
0	1,448	1,448	1,445
R_m	1,389	1,379	1,359
1	1,308	1,308	1,307
2	1,235	1,235	1,234

A-2-4 - COUPLE EAU - GLYCOL.-

- Température de condensation $T_{CO} = 130°C$

  —— chaleur latente de l'eau $\Lambda_{130} = 9180$ cal/mole

- Température d'évaporation $T_E = 60°C$

  —— Chaleur latente de l'eau $\Lambda_{60} = 9900$ cal/mole

- Débit de solution pauvre L = 20 moles/mole de vapeur

- Différence de température à l'échangeur $T = T_{10} - T_4 = 10°C$

- Température de l'absorbeur $T_{abs} = 130°C \longrightarrow \begin{cases} T_{10} = 135°C \\ T_4 = 125°C \end{cases}$

- Titre de la solution riche $x_4 = 0,09$ (% molaire eau)

- Reflux minimum déterminé graphiquement $R_m = 0,65$

- Titre de la solution pauvre $x_{10} = 0,0445$

- Chaleur spécifique de la solution $Cp_S = 41,3$ cal/mole °C

R	0	R_m	1	2
COP	1,493	1,368	1,323	1,241

FIG.A2.2 COUPLE EAU-GLYCOL
Equilibres liquide vapeur

A-2-5 - ESTIMATION DU COP.-

Couple H_2O - LiBr

Température à l'évaporateur T_E = 70°C

Basse pression P = 0,309 bar

Température au condenseur haute pression	T_{cond} = 130°C P = 2,7 bars		T_{cond} = 140°C P = 3,61 bars		T_{cond} = 150°C P = 4,75 bars	
T_{10} (°C)	140	150	140	150	140	150
T_4 (°C)	130	140	130	140	130	140
X_4 (% poids H_2O) Solution riche	0,365	0,325	0,365	0,325	0,365	0,325
X_{10} (% poids H_2O) Solution pauvre	0,325	0,29	0,325	0,29	0,325	0,29
Débit L Solution pauvre (kg/kg vapeur)	15,87	19,29	15.87	19,29	15,87	19,29
H_3 (kcal/kg)	728	728	728	728	728	728
h_4^S (kcal/kg	103,9	107,7	103,9	107,7	103,9	107,7
h_{10}^S (kcal/kg)	107,7	111,4	107,7	111,4	107,7	111,4
h_7 (kcal/kg)	793,8	801	797,4	806,4	798,8	811,8
h_1 (kcal/kg)	230,7	230,7	240,9	240,9	251,2	251,2
$q_{abs} = H_3 + L\, h_4^S - (L+1)\, h_{10}^S$	684,4	691,7	684,4	691,7	684,4	691,7
$q_{cond} = H_7 - h_1$	563,1	570,3	556,5	565,5	547,6	560,6
$q_{sep} + W = H_7 + L\, h_{10}^S - (L+1)\, h_4^S$	750,2	764,7	753,8	770,1	755,2	775,5
$COP = \frac{q_{abs} + q_{cond}}{q_{sep} + W}$	1,663	1,650	1,646	1,632	1,631	1,615

A-2-6 - COUPLE H_2O - NaOH.-

Température à l'évaporateur T_E = 70°C

Basse pression P = 0,309 bar

Température au condenseur haute pression	T_{cond} = 130°C P = 2,7 bars		T_{cond} = 140°C P = 3,61 bars		T_{cond} = 150°C P = 4,75 bars	
T_{10} (°C)	140	150	140	150	140	150
T_4 (°C)	130	140	130	140	130	140
X_{10} % poids H_2O	0,3315	0,285	0,3315	0,285	0,3315	0,285
X_4 % poids H_2O	0,3875	0,3315	0,3875	0,3315	0,3875	0,3315
L débit sol. pauvre (kg/kg de vapeur)	10,94	14,38	10,94	14,38	10,94	14,38
H_3 (kcal/kg)	628,4	628,4	628,4	628,4	628,4	628,4
h_4^S (kcal/kg)	185,9	213,1	185,9	213,1	185,9	213,1
h_{10}^S (kcal/kg)	213,1	237,0	213,1	237,0	213,1	237,0
H_7 (kcal/kg)	693,8	701	698	707	704,6	711,8
h_1 (kcal/kg)	130,7	130,7	140,9	140,9	151,2	151,2
$Q_{abs} = H_3 + L\, h_{10}^S - (L+1)\, h_4^S$	740,1	759	740,1	759	740,1	759
$Q_{cond} = H_7 - h_1$	563,1	570,3	557,1	566,1	533,4	560,6
$Q_{sep} + W = H_7 + L\, h_{10}^S - (L+1)\, h_4^S$	805,5	831,6	809,7	837,6	816,3	842,4
$COP = \frac{Q_{abs} + Q_{cond}}{Q_{sep} + W}$	1,618	1,598	1,602	1,582	1,585	1,566

A-2-7 - PROGRAMME DE CALCUL DU COEFFICIENT DE PERFORMANCE.-

A-2-7-1 - LES FONCTIONS UTILISEES DANS LE PROGRAMME.-

Ces fonctions traduisent de façon paramétrique les différentes grandeurs nécessaires à l'établissement des bilans massiques et thermiques du cycle.

A-2-7-1-a - La fonction PRESS(X)

X = température au condenseur ou à l'évaporateur

Cette fonction calcule les valeurs des pressions opératoires par application de la loi d'ANTOINE, relative au calorigène pur :

$$PRESS(X) = P = 10^{\left(A + \frac{B}{X} + \frac{C}{X^2}\right)}$$

A-2-7-1-b - La fonction CONC(X, Y)

X = température d'ébullition du calorigène pur à la pression P

Y = température d'ébullition de la solution à la même pression

Cette fonction calcule la concentration massique en sel de la solution en ébullition à la température Y sous la pression PRESS(X) déterminée par la température d'ébullition X de l'eau pure.

A-2-7-1-c - La fonction TEMP(X,Y)

X = concentration massique en sel de la solution

Y = température d'ébullition du calorigène pur

Cette fonction, qui traduit la théorie de DUHRING, permet de calculer la température d'ébullition d'une solution de titre X sous la pression imposée par la température d'ébullition Y du calorigène pur.

A-2-7-1-d - Les fonctions ENTREL(X) et ENTREV(X,Y)

X = pression opératoire

Y = température

Ces deux fonctions calculent respectivement les enthalpies du calorigène pur dans les phases liquide et vapeur au point de l'installation considéré.

A-2-7-1-e - La fonction ENTLI(X,Y)

X = concentration massique en sel de la solution

Y = température de la solution au point considéré

Cette fonction calcule l'enthalpie de la solution de titre X à la température Y.

A-2-7-1-f - La fonction RO(X,Y)

X = concentration massique en sel de la solution

Y = température au point considéré

Le calcul du travail de la pompe de circulation exigeait la connaissance de la masse volumique de la solution, nous avons introduit cette fonction pour le calcul de cette grandeur.

Ces différentes fonctions mettent en oeuvre les relations que nous avons établies en Annexe 1.

A-2-7-2 - La séquence calcul du programme

Nous avons repris pour caractériser les différents courants qui composent le cycle la numérotation de la figure 2-4 . La séquence calcul que nous explicitons ici suppose que les paramètres suivants ont des valeurs fixées :

- la température à l'évaporateur T_E
- la température au condenseur T_{CO}
- la performance de l'échangeur $(T_{10} - T_4)$
- la température en sortie de l'absorbeur (T_4)

- Détermination des pressions opératoires

Basse pression = BP = PRESS (T_E)

Haute pression = HP = PRESS (T_{CO})

- Valeur du débit de solution pauvre

$$X_4 = CONC(T_E, T_4)$$

$$T_{10} = T_4 + (T_{10} - T_4)$$

$$(X10)_{min} = CONC\ (T_E, T_{10})$$

$$DL_{min} = \frac{X_4}{X_{max} - X_4}$$

$$DL_{max} = \frac{X_4}{(X_{10})_{min} - X_4}$$

On adopte une valeur du débit L telle que :

$$DL_{min} \leqslant DL \leqslant DL_{max}$$

- Bilan thermique sur l'absorbeur

De la valeur DL du débit adopté on déduit :

$$X_{10} = \frac{DL + 1}{DL} X_4$$

$$h_{10} = \text{ENTLI}\ (X_{10},\ T_{10})$$
$$h_4 = \text{ENTLI}\ (X_4,\ T_4)$$
$$H_3 = \text{ENTREV}\ (\text{BP},\ \text{TE})$$

D'où :

$$Q_{abs} = H_3 + DL\ h_{10} - (DL+1)\ h_4$$

- Calcul du travail de la pompe (efficacité 50 %)

$$\rho = \text{RO}\ (X_4,\ T_4)$$
$$W = (DL+1)\ (PH-BP)/(0{,}5\ \rho)$$

- Bilan sur l'échangeur thermique

$$h_5 = h_4 + \frac{W}{DL+1}$$
$$T_8 = \text{TEMP}\ (X_{10},\ T_{CO})$$
$$h_8 = \text{ENTLI}\ (X_{10},\ T_8)$$
$$T_9 = T_{10}$$
$$h_9 = \text{ENTLI}\ (X_{10},\ T_9)$$
$$h_6 = h_5 + \frac{DL}{DL+1}\ (h_8 - h_9)$$

- Bilan sur le séparateur

$$H_7 = \text{ENTREV}\ (\text{HP},\ T_8)$$
$$Q_{SEP} = H_7 + DL\ h_8 - (DL+1)\ h_6$$

- Bilan sur le condenseur

$$h_1 = \text{ENTREL}\ (T_{CO})$$

$$Q_{COND} = H_7 - h_1$$

- Calcul du coefficient de performance

$$COP = (Q_{abs} + Q_{cond})/(Q_{SEP} + W)$$

Le calcul du travail de la pompe n'a été effectué que dans le cas du couple eau - bromure de lithium. Vu la faible valeur de ce travail, nous avons supposé, dans le cas du couple eau - soude, que l'efficacité de la pompe était égale à l'unité et calculé directement la valeur du terme $(Q_{SEP} + W)$ par l'expression :

$$(Q_{SEP} + W) = H_7 + DL\ h_{10} - (DL + 1)\ h_4$$

La précision des différents bilans a été évaluée par calcul de la grandeur :

$$SUM = (Q_{abs} + Q_{cond}) - (Q_{SEP} + W + Q_{evap})$$

où Q_{evap}, quantité de chaleur transférée à l'évaporateur, est calculée comme suit :

$$Q_{evap} = H_3 - h_1$$

A-2-7-2 - Nomenclature utilisée dans le programme

Ce programme calcule le coefficient de performance d'une pompe à chaleur mono-étagée, utilisant un couple dont un seul constituant est volatil , pour différentes valeurs de certains paramètres :

COP = coefficient de performance $= (Q_{abs} + Q_{cond})/(QSEP + W)$

DL = débit de solution pauvre (kg/kg de vapeur)

DL_{MAX} = débit maximum de solution pauvre, correspondant à une alimentation bouillante de l'absorbeur

DL_{MIN} = débit minimum de solution pauvre, correspondant à une alimentation de l'absorbeur par une solution sous-refroidie et de concentration X_{max}

DT = performance de l'échangeur thermique = $T_{10} - T_4$

EPDT = incrément sur DT $(T_{10} - T_4)$

EPTC = incrément sur la température de condensation T_C

EPTE = incrément sur la température à l'évaporateur T_E

EPTFA = incrément sur la température en fin d'absorption

QABS = chaleur récupérée à l'absorbeur (kcal/kg de vapeur absorbée)

QCOND = chaleur récupérée au condenseur (kcal/kg de vapeur absorbée)

QEVAP = chaleur prélevée à l'évaporateur (kcal/kg de vapeur absorbée)

QSEP = chaleur fournie au séparateur (kcal/kg de vapeur désorbée)

SUM = (QABS + COND)- (QSEP + W + QEVAP). Ce terme permet de vérifier la précision des bilans

TC = température au condenseur

TDA = température en début d'absorption = T_{10}

TDAB = température d'ébullition de la solution pauvre à la basse pression

TFA = température en fin d'absorption = T_4

TE = température à l'évaporateur

T8 = température d'ébullition de la solution pauvre à la haute pression

VM = volume spécifique de la solution riche

W = travail de la pompe (efficacité = 50 %)

XDA = concentration en début d'absorption = X_{10}

XFA = concentration en fin d'absorption = X_4

XMAX = concentration maximum en sel dans la solution pauvre

FONCTIONS DE CALCUL

CONC(X,Y) calcule la concentration en sel de la solution en ébullition à la température Y sous la pression fixée par la température d'ébullition X du calorigène pur

ENTLI(X,Y) calcule l'enthalpie de la solution de titre X à la température Y

ENTREL(X) calcule l'enthalpie du calorigène liquide en ébullition à la pression X

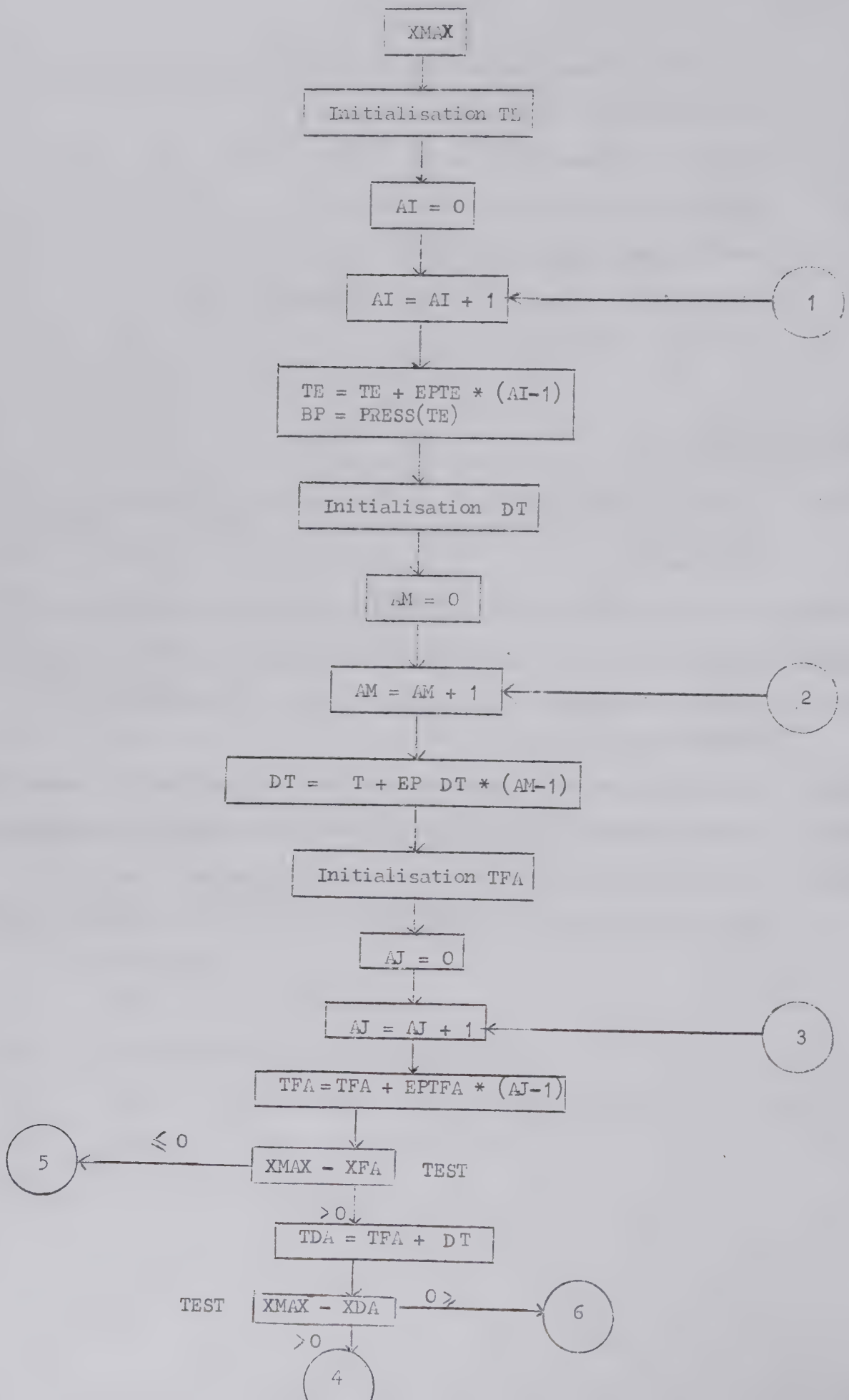
ENTREV(X,Y) calcule l'enthalpie du calorigène vapeur à la pression X et à la température Y

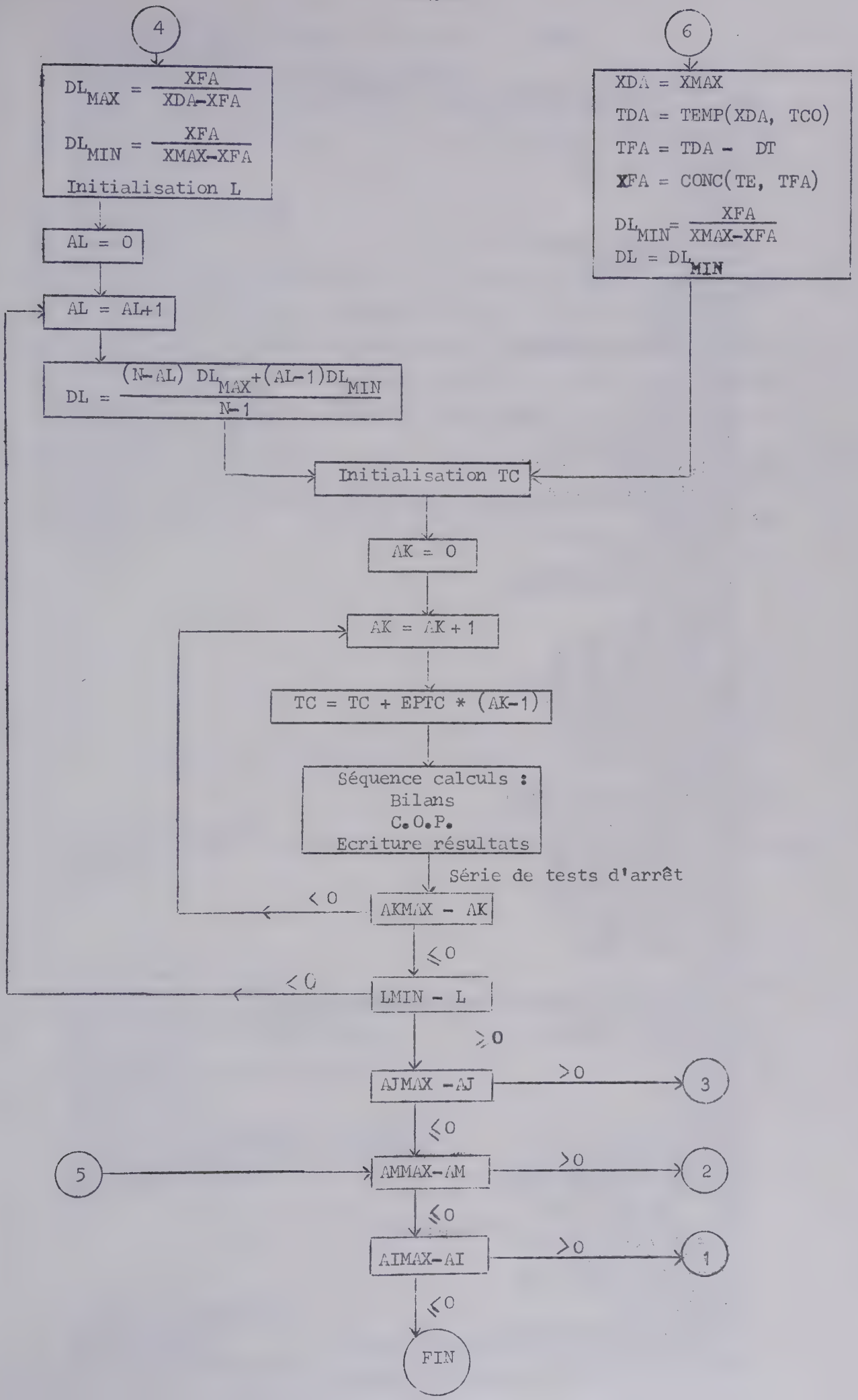
PRESS(X) calcule la tension de vapeur du fluide calorigène pur à la température X

RO(X,Y) calcule la masse volumique de la solution de titre X à la température Y

TEMP(X,Y) calcule la température d'ébullition de la solution titre X à la pression imposée par la température Y d'ébullition du fluide calorigène pur.

A-2-7-3 - Organigramme simplifié et listing




4
$DL_{MAX} = \frac{XFA}{XDA-XFA}$
$DL_{MIN} = \frac{XFA}{XMAX-XFA}$
Initialisation L
AL = 0
AL = AL+1
$DL = \frac{(N-AL)\ DL_{MAX}+(AL-1)DL_{MIN}}{N-1}$
6
XDA = XMAX
TDA = TEMP(XDA, TCO)
TFA = TDA - DT
XFA = CONC(TE, TFA)
$DL_{MIN} = \frac{XFA}{XMAX-XFA}$
DL = DL_{MIN}
Initialisation TC
AK = 0
AK = AK + 1
TC = TC + EPTC * (AK-1)
Séquence calculs :
Bilans
C.O.P.
Ecriture résultats
Série de tests d'arrêt
AKMAX - AK
< 0
≤ 0
LMIN - L
< 0
≥ 0
AJMAX - AJ
> 0
3
≤ 0
5
AMMAX-AM
> 0
2
≤ 0
AIMAX-AI
> 0
1
≤ 0
FIN

COUPLE EAU-BROMURE DE LITHIUM

```
**************************
      XMAX=0.7
      WRITE(108,90)
      AI=0.
   10 AI=AI+1.
      TE=50.
      EPTE=5.
      TE=TE+EPTE*(AI-1.)
      BP=PRESS(TE)
      AM=0.
   20 AM=AM+1.
      DT=10.
      EPDT=5.
      DT=DT+EPDT*(AM-1.)
      AJ=0.
   30 AJ=AJ+1.
      TFA=115.
      EPTFA=5.
      TFA=TFA+EPTFA*(AJ-1.)
      XFA=CONC(TE,TFA)
      IF(XMAX-XFA)16,16,11
   11 TDA=TFA+DT
      XDA=CONC(TE,TDA)
      IF(XMAX-XDA)12,12,13
   12 XDA=XMAX
      TDA=TEMP(XDA,TE)
      TFA=TDA-DT
      XFA=CONC(TE,TFA)
      DLMIN=XFA/(XDA-XFA)
      DL=DLMIN
      TDAB=TDA
      WRITE(108,81)
      WRITE(108,82)TE
      WRITE(108,83)BP
      WRITE(108,84)TFA
      WRITE(108,85)XFA
      WRITE(108,86)DT
      WRITE(108,81)
      WRITE(108,87)
      WRITE(108,88)
      GOTO14
   13 DLMAX=XFA/(XDA-XFA)
      DLMIN=XFA/(XMAX-XFA)
      WRITE(108,81)
      WRITE(108,82)TE
      WRITE(108,83)BP
      WRITE(108,84)TFA
      WRITE(108,85)XFA
      WRITE(108,86)DT
      WRITE(108,81)
      WRITE(108,87)
      WRITE(108,88)
      AL=0.
   40 AL=AL+1.
      DL=((6.-AL)*DLMAX+(AL-1.)*DLMIN)/5.
      XDA=XFA+XFA/DL
      TDAB=TEMP(XDA,TE)
   14 CONTINUE
      AK=0.
   50 AK=AK+1.
      TC=110.
      EPTC=10.
      TC=TC+EPTC*(AK-1.)
      PH=PRESS(TC)
      ENT3=ENTREV(BP,TE)
      ENT10=ENTLI(XDA,TDA)
      ENT4=ENTLI(XFA,TFA)
      VM=1./RO(XFA,TFA)
      W=0.000064*(DL+1.)*(PH-BP)*VM
      ENT5=ENT4+W/(DL+1.)
      T8=TEMP(XDA,TC)
      ENT8=ENTLI(XDA,T8)
      ENT7=ENTREV(PH,T8)
      T9=TDA+0.1
      ENT9=ENTLI(XDA,T9)
      ENT6=ENT5+DL*(ENT8-ENT9)/( DL+1.)
      ENT1=ENTREL(PH)
      QABS=ENT3+DL*ENT10-(DL+1.)*ENT4
```

```
      QCOND=ENT7-ENT1
      QSEP=ENT7+DL*ENT8-(DL+1.)*ENT6
      QEVAP=ENT3-ENT1
      SUM=ABS(QABS+QCOND-QEVAP-QSEP-W)
      COP=(QABS+QCOND)/(QSEP+W)
      WRITE(108,89)XDA,TDAB,DL,TC,QABS,QCOND,QSEP,T8,COP,SUM
      IF(5.-AK)18,18,50
   18 IF(DLMIN-DL)40,21,21
   21 WRITE(108,87)
      WRITE(108,90)
      GOTO15
   15 IF(9.-AJ)16,16,30
   16 IF(1.-AM)17,17,20
   17 IF(7.-AI)19,19,10
   19 CONTINUE
   81 FORMAT(21X,57(1H*))
   82 FORMAT(21X,'*TEMPERATURE DE L EVAPORATEUR =  TS  =',F6.1,
     A' DEG CELSIUS*')
   83 FORMAT(21X,'*BASSE PRESSION',15X,'=  BP  =',F6.1,
     A' MM MERCURE *')
   84 FORMAT(21X,'*TEMPERATURE SORTIE ABSORBEUR =  T4  =',F7.2,
     A'DEG CELSIUS*')
   85 FORMAT(21X,'*CONCENTRATION SOLUTION RICHE =  X4  =',F6.3,
     A' %POIDS LIBR*')
   86 FORMAT(21X,'SPERF.ECHANGEUR THERMIQUE     =T10-T4=',F6.1,
     A' DEG.CELSIUS*')
   87 FORMAT(14X,70(1H*))
   88 FORMAT(14X,'*  XDA * TDAB * DEBIT* TCOND* QA2S * QCOND* QSEP *',
     A2X,'T8  * COP  * SUM *')
   89 FORMAT(14X,'*',F6.3,'*',F6.1,'*',F6.2,'*',F6.1,'*',F6.1,'*',
     AF6.1,'*',F6.1,'*',F6.1,'*',F6.3,'*',F5.2,'*')
   90 FORMAT(1H1)
      STOP
      END
```

```
      FUNCTIONRO(X,Y)
      RO=(11.015-20.98*X+18.8*(X**2.))*SQRT(X)/((Y+273.16)**0.15)
      RETURN
      END
```

```
      FUNCTIONCONC(X,Y)
      A=19.7668*X-795.1
      B=(1522.86-31.33362*X)/A
      C=(16.976*X-771.648)/A
      D=(-2.00755*X+124.937-Y)/A
      P=C-B*B/3.
      Q=D-B*C/3.+2.*B*B*B/27.
      PE=P*P*P/27.
      QU=Q*Q/4.
      PQ=PE+QU
      AB=(-Q/2.+SQRT(PQ))**0.33333
      BB=(Q/2.+SQRT(PQ))**0.33333
      CONC=AB-BB-B/3.
      RETURN
      END
```

```
      FUNCTION TEMP(X,Y)
      A1=-2.00755
      A2=16.976*X
      A3=-31.33362*(X**2.)
```

```
A4=19.7668*(X**3.)
B1=124.937
B2=-771.648*X
B3=1522.86*(X**2.)
B4=-795.1*(X**3.)
TEMP=(A1+A2+A3+A4)*Y+B1+B2+B3+B4
RETURN
END



FUNCTION ENTLI(X,Y)
A1=79.115
A2=-487.178*X
A3=435.13*(X**2.)
B1=0.74-0.52*X
C1=3.86-3.55*X
ENTLI=A1+A2+A3+B1*Y+C1*((Y/100.)**2.)
RETURN
END



FUNCTION PRESS(X)
Y=X+273.16
C=7.925084
D=-1603.5405
E=-104095.51
PRESS=10.**(C+D/Y+E/(Y**2.))
RETURN
END



FUNCTION ENTREV(X,Y)
P=X/735.508
W=Y+273.16
E1=58216069.*(W**-0.22015)+7836.45*(W**0.12235)
E2=3458.59*W
V=(E2+SQRT((E2**2.)-4.*E1*X))/(2.*X)
A1=475.974-2.57798*ALOG(P)-0.356366*(ALOG(P)**2.)
B1=91.6479+1.8235*ALOG(P)+0.20255*(ALOG(P)**2.)
C1=1.57927-0.29032*ALOG(P)-0.01778*(ALOG(P)**2.)
ENTREV=A1+B1*P*V/1000.+C1*((P*V/1000.)**2.)
RETURN
END



FUNCTION ENTREL(X)
Y=X/735.508
E1=99.161
E2=28.0285*ALOG(Y)
E3=2.542*(ALOG(Y)**2.)
E4=0.27389*(ALOG(Y)**3.)
E5=0.023618*(ALOG(Y)**4.)
ENTREL=E1+E2+E3+E4+E5
RETURN
END
```

A N N E X E A-3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

TABLEAU A-3-1

Conditions opératoires prévues

Température à l'évaporateur : T_E = 70°C

Exp. N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X_p % LiBr	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,62	0,62	0,6	0,62	0,6	0,62
$T_{eb.}$ °C	120	120	120	120	120	126,2	126,2	120	126,2	120	126,2
TSE °C	117	115	120	117	119	120	122	117	120	120	121
X_R % LiBr	0,556	0,556	0,556	0,556	0,556	0,576	0,574	0,556	0,578	0,556	0,576
TSS °C	110	110	110	110	110	116	115	110	115	110	116
D_v kg/h	1	1	1,3	1,3	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	2	2
L kg/h	12,64	12,64	17,73	17,73	20,45	21,14	20,22	24,55	26,57	27,27	28,18
$D_{ref.}$ kg/h	550	550	600	600	550	550	550	600	600	600	600
TRE °C	100	100	100	100	100	105	105	100	105	100	105
Titre réfrigérant % masse glycol	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

TABLEAU A-3-1 (suite)

Conditions opératoires réelles

Exp. N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X_p % LiBr	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,62	0,62	0,6	0,62	0,6	0,62
X_R % LiBr	0,566	0,565	0,573	0,571	0,574	0,593	0,592	0,576	0,596	0,577	0,596
D_v kg/h	1	1	1,3	1,3	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	2,0	2,0
L kg/h	13	12,9	18,1	18,1	20,9	22,2	20,8	25,1	27,1	27,9	28,8
TE °C	70	70	70	70	70	71	70	70	70	70	71
TSE °C	117	115	120	117	120	121,2	122,4	117,8	121,2	119,7	121,6
TSS °C	109,8	109,7	109,2	108,8	108,9	114,2	113,0	108,1	113,5	109,3	113,9
D_{ref} kg/h	545	554	605	610	550	545	550	620	640	620	610
TRE °C	100,1	99,5	100,1	98,5	98,6	104,05	103	99,7	104	99,3	104
TRS °C	101,4	100,75	101,45	99,85	100,3	105,75	104,7	101,35	105,6	101,05	105,8
TGS °C	105	105	104	103	104	108	106	102	107	101	107
Quantité absorbée kg/h	0,78	0,78	0,86	0,9	0,96	1,01	0,98	1,05	1,18	1,10	1,18

TABLEAU A-3-2

Conditions opératoires prévues

Température à l'évaporateur : TE = 75°C

Exp. N°	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
X_p % LiBr	0,67	0,67	0,66	0,66	0,66	0,64	0,62	0,62	0,64	0,64	0,64	0,66	0,66	0,66
T_{eb} °C	145	145	143	143	143	136,5	131	131	136,5	136,5	136,5	142	142	142
TSE °C	142	140	142	142	140	130	127	125	133	135	132	141	141	136
X_R % LiBr	0,63	0,63	0,62	0,62	0,62	0,60	0,58	0,58	0,6	0,6	0,6	0,62	0,62	0,62
TSS °C	133,5	133,5	132	132	132	125	121,5	121,5	126	126	126	131	131	131
D_v kg/h	2,2	2,2	2	2,2	1,8	1,5	1	1	1,3	1,5	1,5	1,8	2	2
L kg/h	34,65	34,65	31	34,1	27,9	22,5	14,5	14,5	19,5	22,5	22,5	27,9	31	31
D_{ref} kg/h	700	700	700	600	700	700	550	550	550	700	700	700	600	600
TRE °C	123	123	122	122	122	115	111	111	116	116	116	121	121	121
Titre réfrigérant % masse glycol	1	1	1	1	1	1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

TABLEAU A-3-2 (suite)

Conditions opératoires réelles

Exp. N°	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
X_p % LiBr	0,67	0,67	0,66	0,66	0,66	0,64	0,62	0,62	0,64	0,64	0,64	0,66	0,66	0,66
X_R % LiBr	0,6458	0,6452	0,6336	0,6363	0,6345	0,6123	0,587	0,5865	0,6105	0,6125	0,6121	0,6354	0,6345	0,633
D_v kg/h	2,2	2,2	2	2,2	1,8	1,5	1	1	1,3	1,5	1,5	1,8	2	2
L kg/h	36,2	36,2	30,5	35,1	28,2	23,1	14,8	15,1	20,3	23	23,5	28,6	31,3	31,4
TE °C	75	75	76	76	76	74	75	75	75	75	75	75	75	75
TSE °C	142	142,2	142	142	140	131	128	125	133	135	132	141	141	136
TSS °C	133,1	131,4	132,4	132,9	132,1	121,2	120,4	121	124,5	127	125	131,8	130,3	132
D_{ref} kg/h	710	685	690	590	665	705	540	550	550	708	690	670	620	645
TRE °C	123	123	122	122	122	113	112	110,8	115	118,1	116	122	120	121,2
TRS °C	124,9	125,1	123,9	124,25	123,7	114,5	113,3	112,1	116,7	119,4	117,35	123,6	121,9	122,95
TGS °C	127	132,4	124,5	123,8	123,1	112,9	120,0	120	125	125,1	119,8	129	126	128
Quantité absorbée kg/h	1,35	1,385	1,27	1,305	1,13	1,045	0,835	0,865	0,98	1,03	1,07	1,105	1,255	1,335

TABLEAU A-3-3

Conditions opératoires prévues

Température à l'évaporateur : TE = 80°C

Exp. N°	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
X_p % LiBr	0,64	0,64	0,62	0,63	0,64	0,66	0,66	0,68	0,66	0,66	0,66
T_{eb} °C	143	143	137,5	138	143	147	147	155	147	147	147
TSE °C	140	138	137	135	138	147	143	152	144	146	143
X_R % LiBr	0,6	0,6	0,58	0,6	0,61	0,63	0,63	0,65	0,63	0,62	0,62
TSS °C	132	132	127	132	133	137	137	165	137	137	137
D_v kg/h	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2	2,5	3	3
L kg/h	15	15	21,75	30	30,5	42	42	43,3	52,5	46,5	46,5
D_{ref} kg/h	600	600	600	700	600	650	650	700	700	700	700
TRE °C	122	122	117	122	123	127	127	135	127	187	127
Titre réfrig. % masse glycol	1	1	0,9	0,9	0,9	1	1	1	1	1	1

TABLEAU A-3-3 (suite)

Conditions opératoires réelles

Exp. N°	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
X_p % LiBr	0,64	0,64	0,62	0,63	0,64	0,66	0,66	0,68	0,66	0,66	0,66
X_R % LiBr	0,608	0,607	0,592	0,604	0,618	0,640	0,638	0,657	0,639	0,635	0,636
D_v kg/h	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2	2,5	3	3
L kg/h	16	16,2	23	29	31,8	43	41,5	42,3	49	44,8	47,5
TE °C	80,0	80,0	81,0	80,0	78,5	78,5	78	81,0	78,5	81,0	80,0
TSE °C	140	138	137	135,0	135,0	146,0	142,0	151,0	143,8	145,5	143,1
TSS °C	130,5	129,0	127,0	128,0	130,0	136,0	135,2	142,1	137,3	137,5	136,3
D_{ref} kg/h	590	620	660	730	560	654	663	710	710	690	696
TRE °C	123	122	118,4	118,4	120,5	127,1	125,2	131,2	127,2	126,8	125,3
TRS °C	124,4	123,45	119,9	119,8	122,25	129,1	127,3	133,1	129,3	129,2	127,6
TGS °C	126,2	126,1	122	121,3	123,2	131,4	127,9	131,1	131,9	129,0	129,0
Quantité absorbée kg/h	0,85	0,89	1,1	1,23	1,13	1,31	1,44	1,45	1,625	1,78	1,873

TABLEAU A-3-4

Exp. N°	TE °C	D_v kg/h	Efficacité %	Sous-refroidissement °C	Liquide VE m/s	Vapeur VGE m/s
1	70	1	0,78	3	1,398	3,81
2	70	1	0,8	5	1,386	3,81
3	70	1,3	0,66	0	1,949	4,95
4	70	1,3	0,695	3	1,947	4,95
5	70	1,5	0,64	1	2,25	5,71
6	71	1,5	0,675	6,2	2,335	5,485
7	70	1,5	0,655	3	2,189	5,71
8	70	1,8	0,585	3	2,70	6,85
9	70	1,8	0,6	5	2,85	6,85
10	70	2,0	0,55	0	3,004	7,61
11	71	2	0,59	4,6	3,03	7,31
12	75	2,2	0,614	3	3,579	6,868
13	75	2,2	0,63	5	3,579	6,868
14	76	2,0	0,635	1	3,061	6,005
15	76	2,2	0,593	1	3,523	6,606
16	76	1,8	0,628	3	2,828	5,405
17	74	1,5	0,697	5	2,376	4,87
18	75	1,00	0,835	3	1,561	3,12
19	75	1	0,865	6	1,59	3,12
20	75	1,3	0,754	3,5	2,089	4,06
21	75	1,5	0,687	1,5	2,369	4,68
22	75	1,5	0,713	4,5	2,418	4,68
23	75	1,8	0,614	1	2,869	5,62
24	75	2,0	0,6275	1	3,140	6,24
25	75	2	0,6675	5	3,145	6,24
26	80	1	0,85	3	1,651	2,576
27	80	1	0,89	5	1,67	2,576
28	81	1,5	0,733	0,5	2,433	3,721
29	80	1,5	0,82	3	3,027	3,864
30	78,5	1,5	0,753	5	3,275	4,091
31	78,5	2	0,66	1	4,322	5,454
32	78,0	2	0,72	5	4,165	5,56
33	81,7	2	0,7225	6	4,131	4,96
34	78,5	2,5	0,65	3,2	4,921	6,82
35	81	3	0,593	4	4,502	7,44
36	80	3	0,624	5	4,769	7,73

TABLEAU A-3-5

Exp. N°	$Q_{ABS}(1)$ kcal/h	$Q_{ABS}(2)$ kcal/h	$(\Delta\theta)_{AM}$ °C	U kcal/h m² °C	h_{ref} kcal/h m² °C	h_i kcal/h m² °C	Re	h_{iR} kcal/h m² °C
1	516,6	495,8	12,72	239,3	979	403,9	118,6	456,3
2	517,1	484,1	11,68	260,9	991,6	452,7	117	455,6
3	610,5	571,6	14,88	241,9	1057,1	400,0	162	469
4	616,8	574,9	13,67	265,89	1060,4	453,7	160,4	468,4
5	689	653	15,55	261,2	974	456,3	185,7	475,7
6	689,8	652,5	12,8	317,7	1007,3	598,2	176,2	454,2
7	689,6	657,4	13,81	294,4	1007,9	534,2	165,8	451,65
8	750,1	715,6	12,38	357,0	1084,3	689,8	218,1	482,1
9	753,5	721	12,51	355,0	1145,0	665,7	211,3	461,2
10	798,5	758,6	14,28	329,65	1081,7	611,7	244	488,2
11	820,2	773,3	12,79	378,0	1102,8	747,4	225,9	465,4
12	975	913,1	13,59	422,7	1395,1	790,4	233,9	421,8
13	1030,7	973,8	12,66	479,9	1364,8	974,6	233,2	421,52
14	910,5	885,9	14,14	379,6	1367,2	680,5	212,4	429,6
15	941,3	897,3	14,15	392,2	1205,2	756,3	242,0	434,6
16	793,4	763,8	13,25	352,9	1325,2	620,9	193,9	424,9
17	747	704,15	12,45	353,5	1307,2	625,7	170,7	436,3
18	561,4	527,7	11,47	288,5	1052,4	509,8	127,3	445
19	556	508,6	11,49	285,25	1059,7	500,4	128,9	445,3
20	680,4	670	12,89	311,26	1089,2	560,6	154,4	433,8
21	711,8	662	12,2	343,91	1357,3	593,6	176,3	440,2
22	731,3	667,9	11,76	366,6	1312,9	657,8	177,1	439,3
23	793,4	775,7	13,58	344,4	1330,5	599	196,4	424,7
24	920,2	850,7	14,62	371,0	1237,1	686,6	214,6	428,8
25	880,9	816	12,00	432,6	1284,3	853,1	214	429
26	591,5	558,9	11,51	303	970,5	566,8	129,5	430,3
27	615,1	607,3	10,76	336,8	1004,6	655,4	130	430,3
28	772,8	712,5	12,69	359,1	1287,2	643,7	205,5	470,7
29	847,0	735,5	12,29	406,2	1394,4	745	237,5	465,3
30	766,5	707,4	11,05	408,9	1143,3	831,5	240,7	453,2
31	995,9	891,06	12,78	459,3	1077,6	1059,2	299	444,2
32	1015,8	945,86	12,47	480,15	1078,3	1151,1	286,7	442,4
33	1069,6	925,05	14,45	436,35	1172,5	912,1	271,3	420,5
34	1137,4	1016,1	12,42	539,7	1150,3	1368,6	342	451,4
35	1246,3	1128,1	13,57	541,35	1123,2	1409,7	320,3	451,2
36	1228,4	1088	13,27	545,5	1122,5	1433,6	333	451,3

$T_E = 70°C$

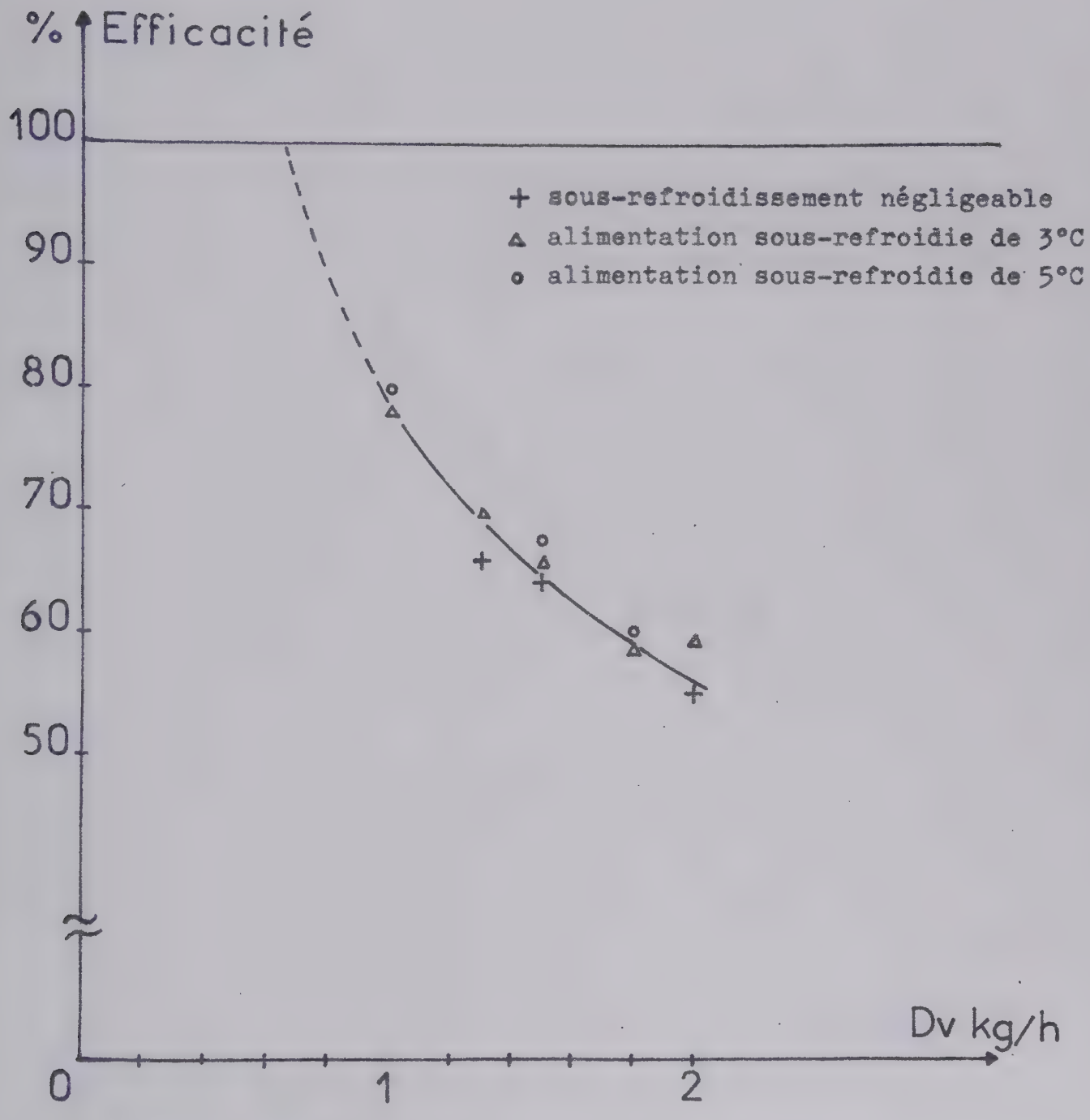


FIG. A3.1

$T_E = 75°C$

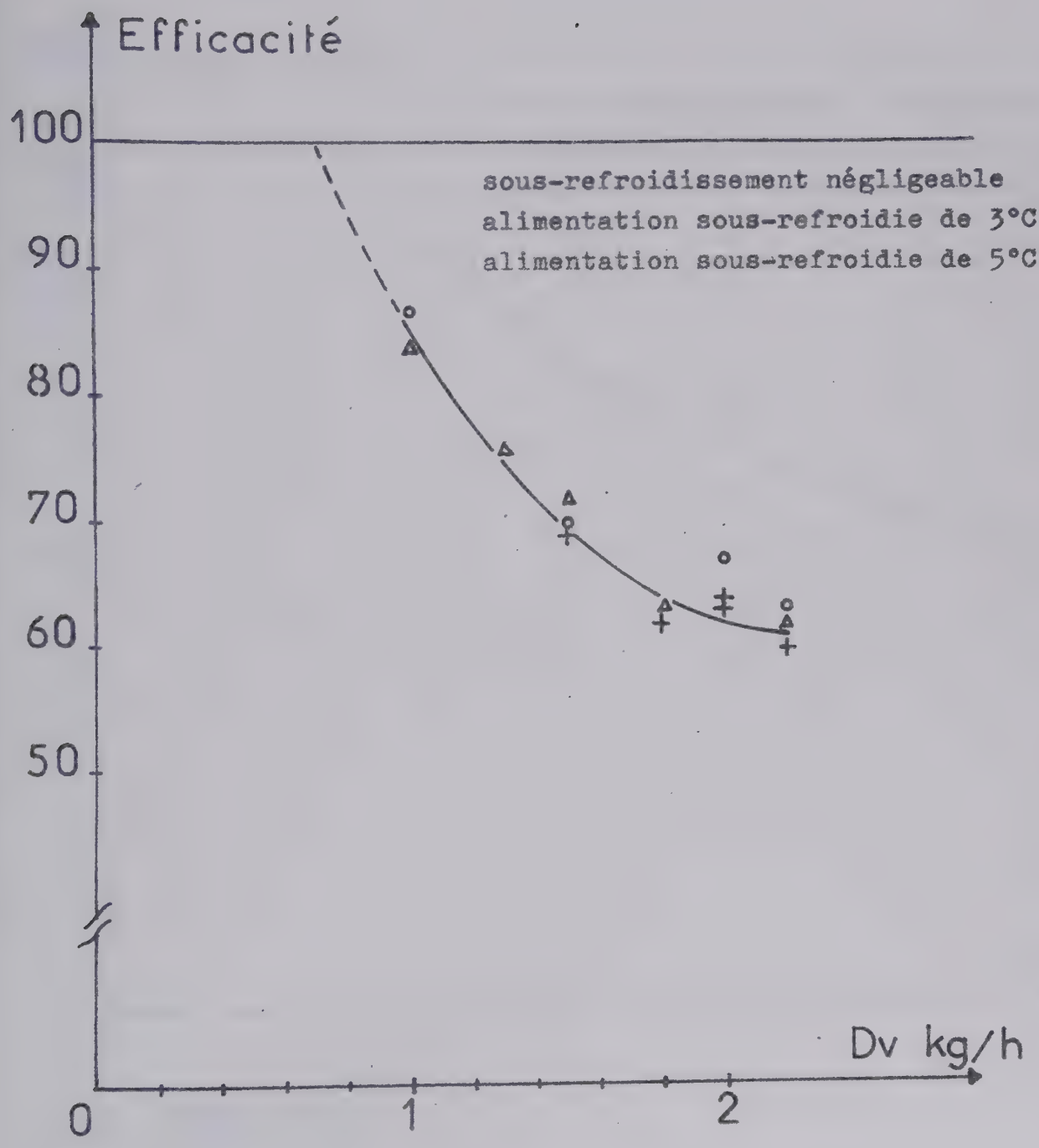


FIG. A3.2

$T_E = 80°C$

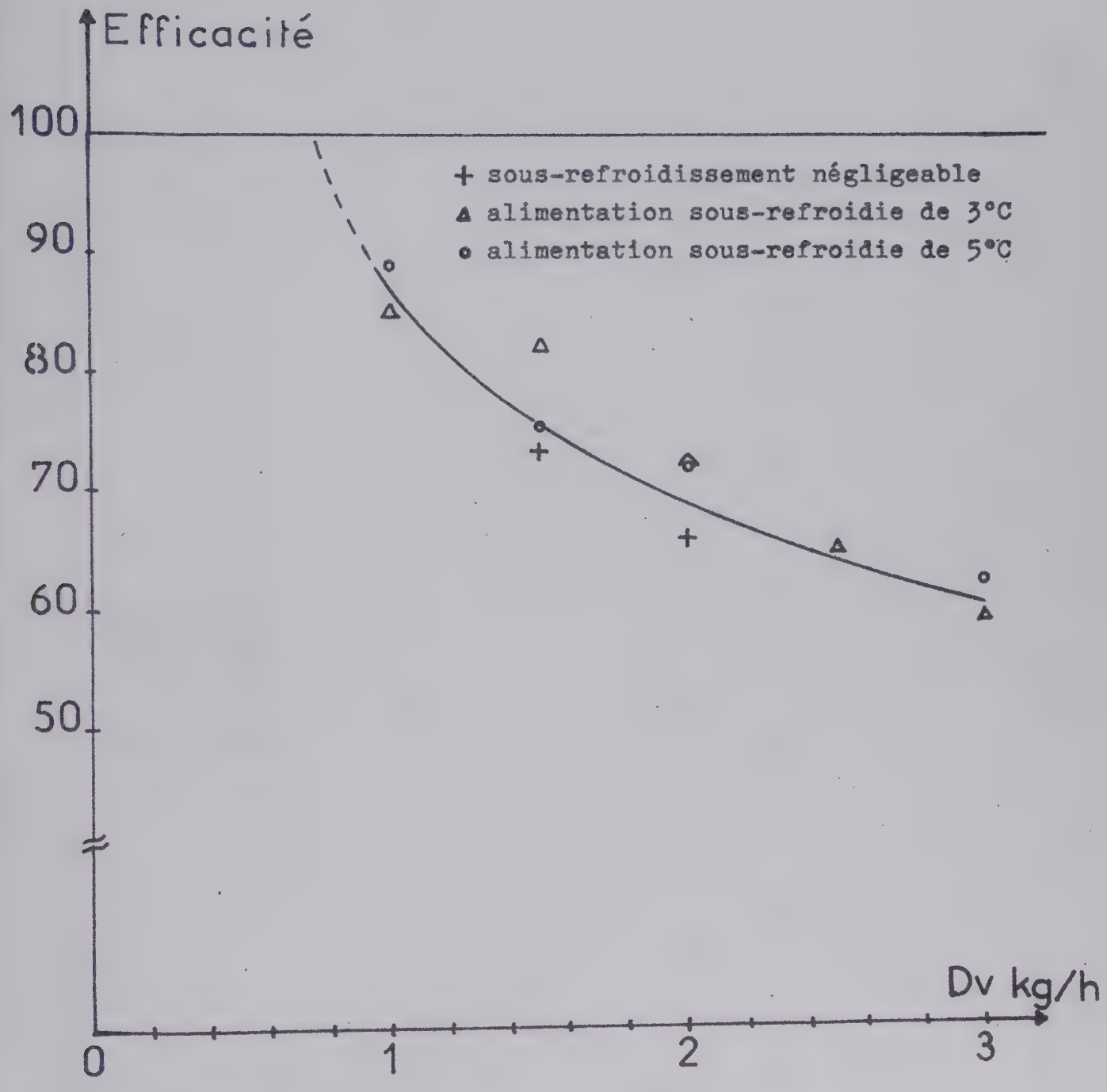


FIG. A3.3

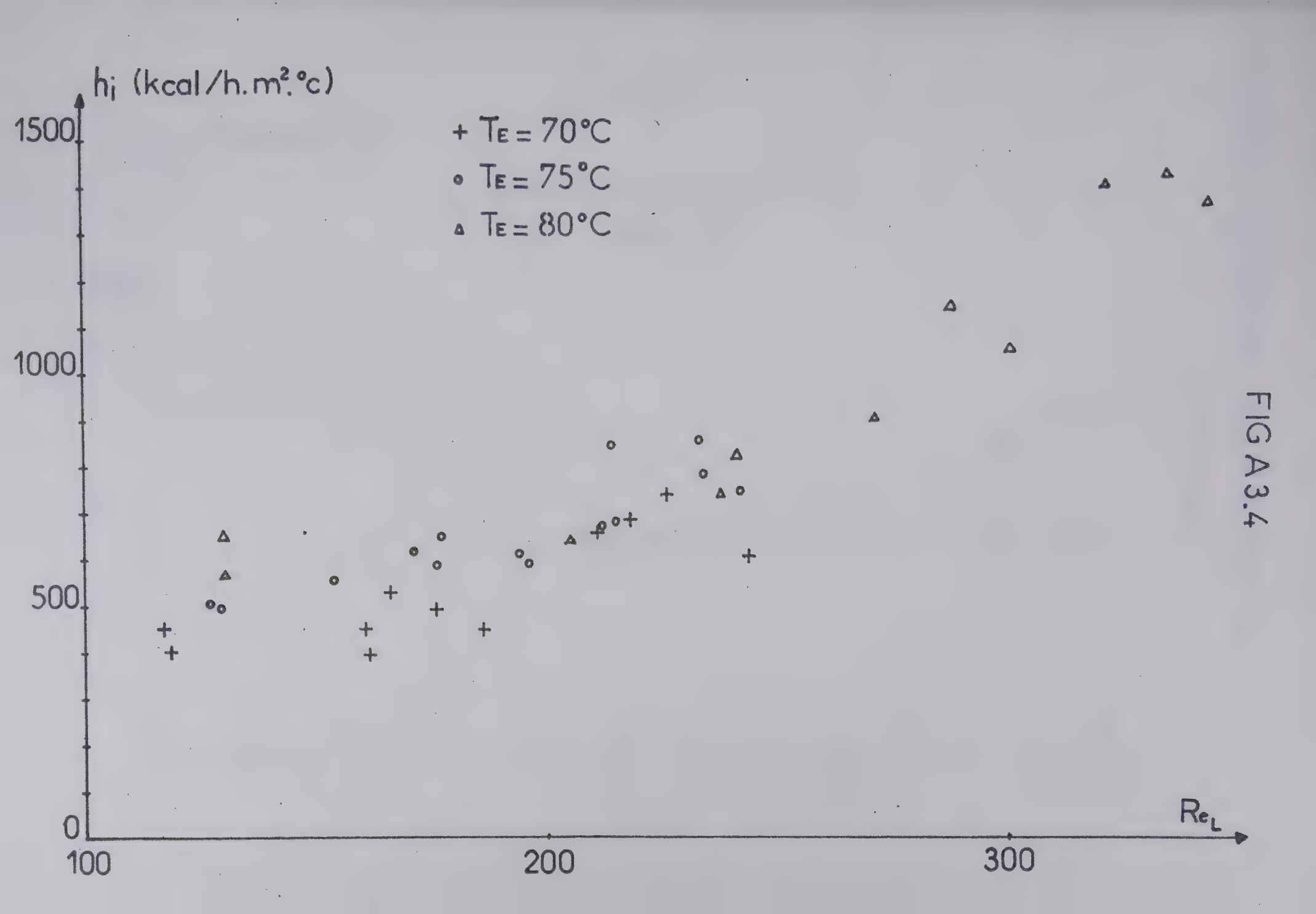

h_i (kcal/h.m².°c)
+ T_E = 70°C
o T_E = 75°C
Δ T_E = 80°C
1500
1000
500
0
100
200
300
Re_L

FIG A3.4

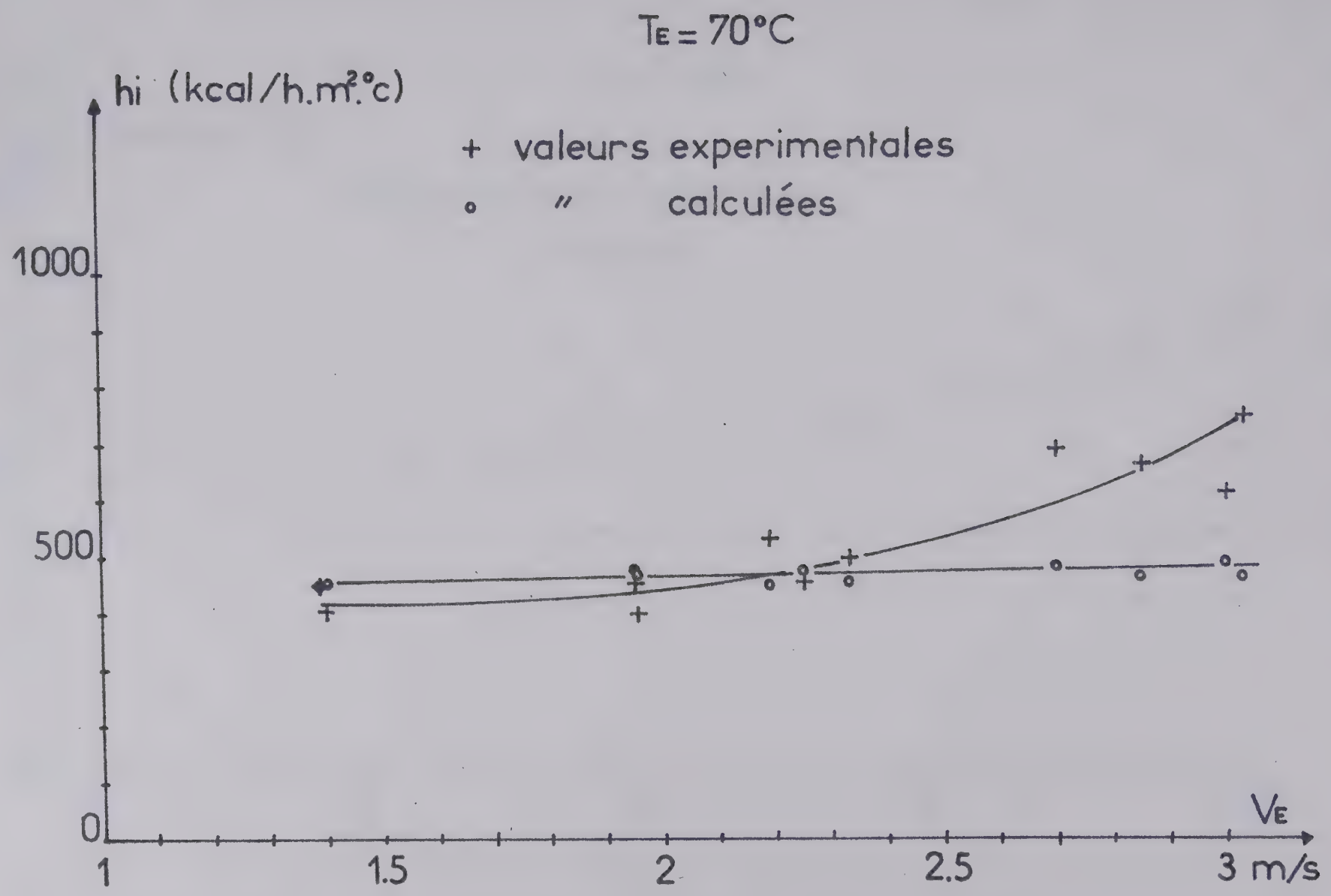
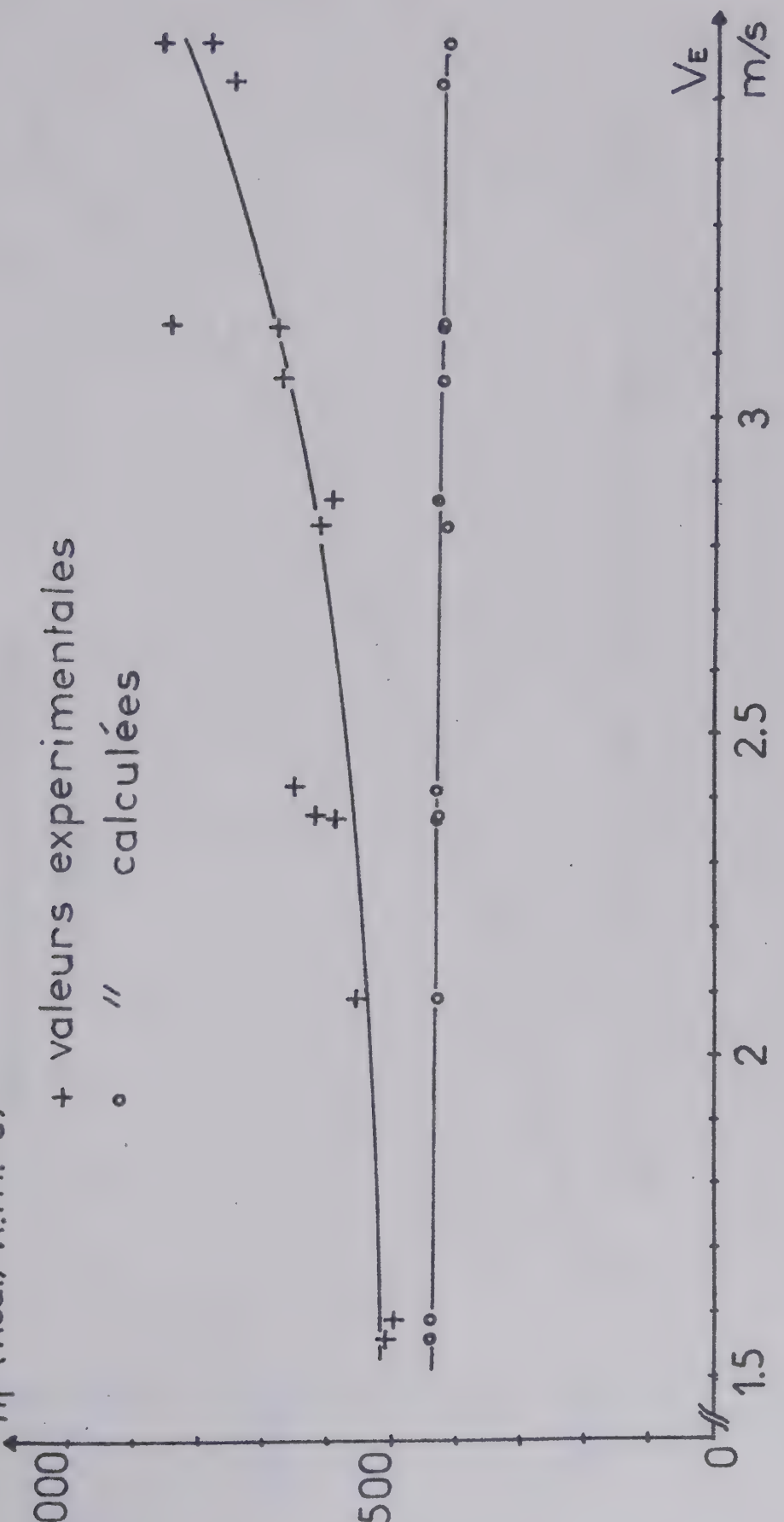


FIG A3.5 Coefficient global d'échange thermique

FIG A3.6 Coefficient global d échange thermique



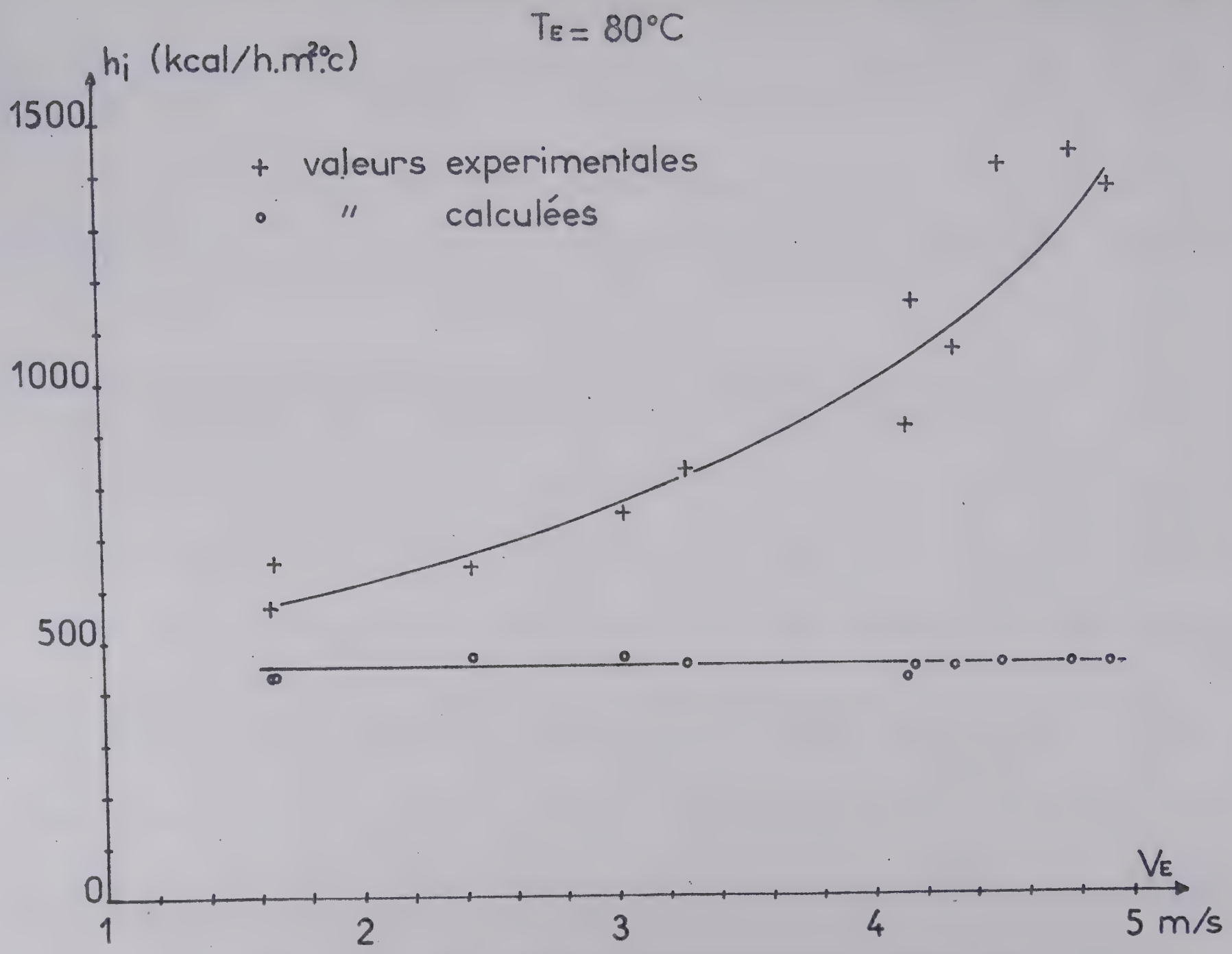


FIG A3.7 Coefficient global d'échange thermique

TABLEAU A-3-6

Transfert de matière

Exp. N°	T_i °C	X_i % LiBr	P_i mm	P mm	$\Delta P = (P - P_i)$ atm	$(\overline{k_a})$ kg/h.atm
1	113,4	0,5825	204,82	233,5	0,03771	20,69
2	"			"		
3				"		
4	112,9	0,5854	195,96	"	0,04937	18,29
5	114,4	0,5865	204,82	"	0,03771	25,46
6	117,7	0,6062	195,96	243,8	0,06289	16,09
7	117,7	0,6057	195,96	233,5	0,04937	19,89
8	112,9	0,5887	195,96	"	0,04937	21,33
9	117,3	0,6079	187,42	"	0,0606	17,82
10	114,5	0,5884	204,82	"	0,03771	29,17
11	117,7	0,6076	195,96	243,8	0,06289	18,76
12	137,5	0,6577	243,75	288,8	0,05925	22,79
13	136,8	0,6574	233,48	"	0,07277	19,03
14	137,2	0,6465	265,46	301,1	0,04685	27,11
15	137,4	0,6480	265,46	"	0,04685	27,85
16	136,1	0,6470	254,4	"	0,06139	18,41
17	126,1	0,6258	223,57	276,9	0,07019	14,89
18	124,2	0,6030	254,41	288,8	0,04522	18,46
19	123	0,6027	243,75	288,8	0,05925	14,6
20	128,8	0,6249	243,75	"	0,05925	16,54
21	131	0,626	265,46	"	0,03068	33,57
22	128,5	0,6258	243,75	"	0,05925	18,06
23	136,4	0,6475	254,41	"	0,04522	24,44
24	135,6	0,6470	254,41	"	0,04522	27,75
25	134	0,6462	243,75	"	0,05925	22,62
26	135,2	0,6234	313,8	354,7	0,05387	15,78
27	133,5	0,6229	301,07	354,7	0,07063	12,60
28	132	0,6055	326,98	369,4	0,05576	19,73
29	131,5	0,6169	288,78	354,7	0,08679	14,17
30	132,5	0,6288	276,91	333,7	0,07477	15,11
31	141	0,6501	301,07	"	0,04299	30,47
32	138,6	0,6487	276,91	327	0,06588	21,86
33	146,5	0,6685	288,78	369,4	0,10602	13,68
34	140,5	0,6492	288,78	333,7	0,05916	27,47
35	141,5	0,6471	313,8	369,4	0,07312	24,35
36	139,7	0,6479	288,78	354,7	0,08679	20,43

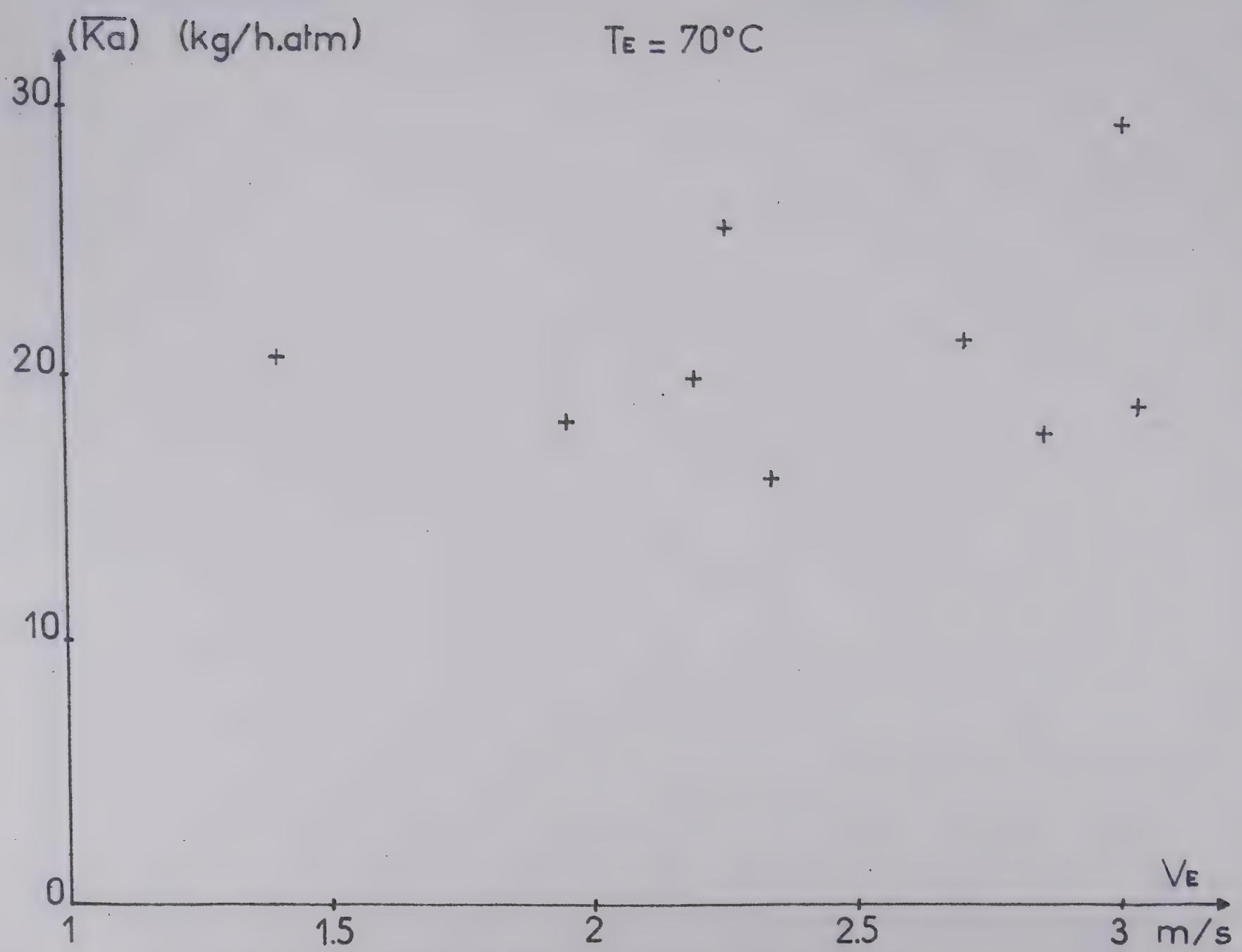


FIG A3.8

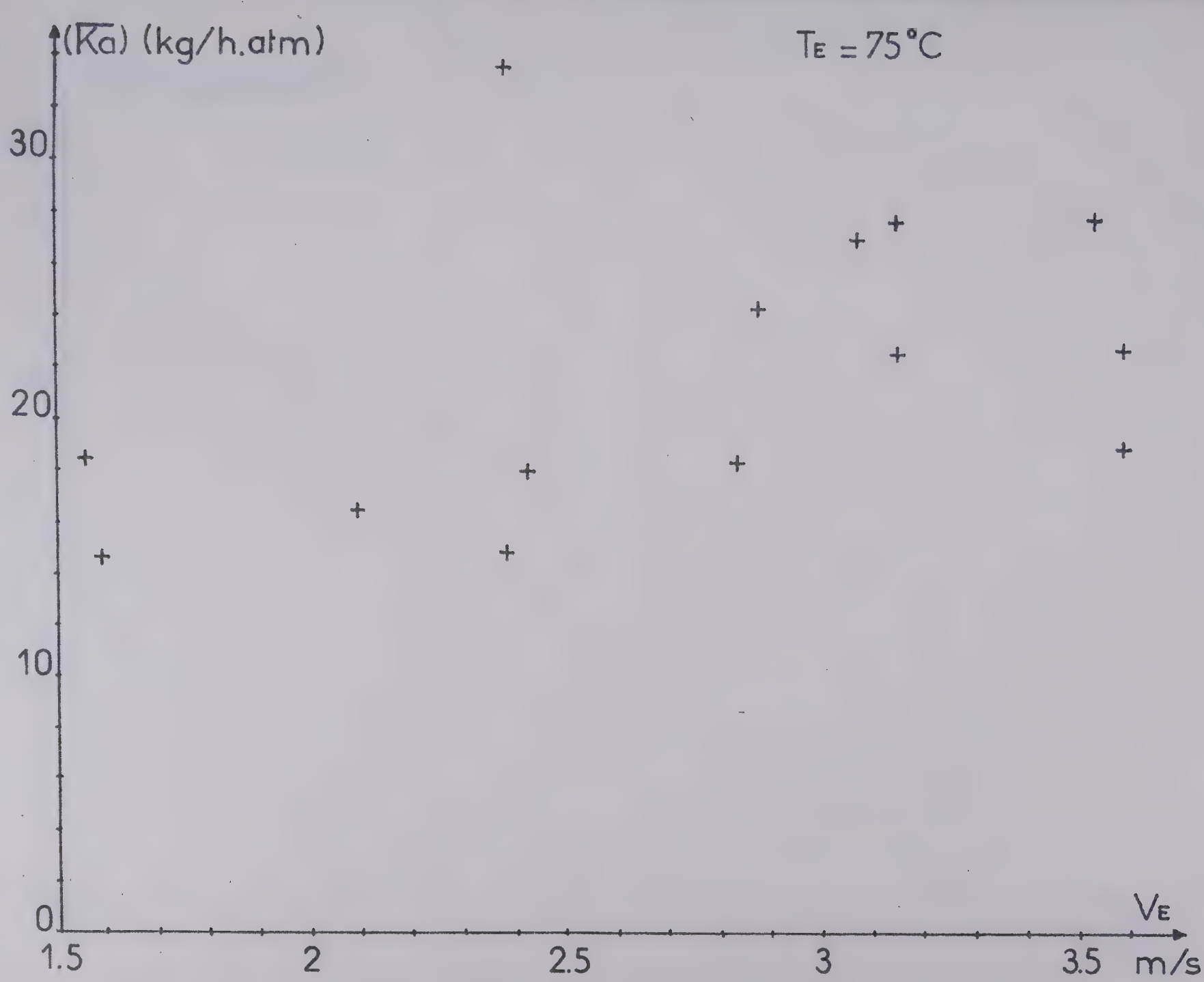


FIG A3.9

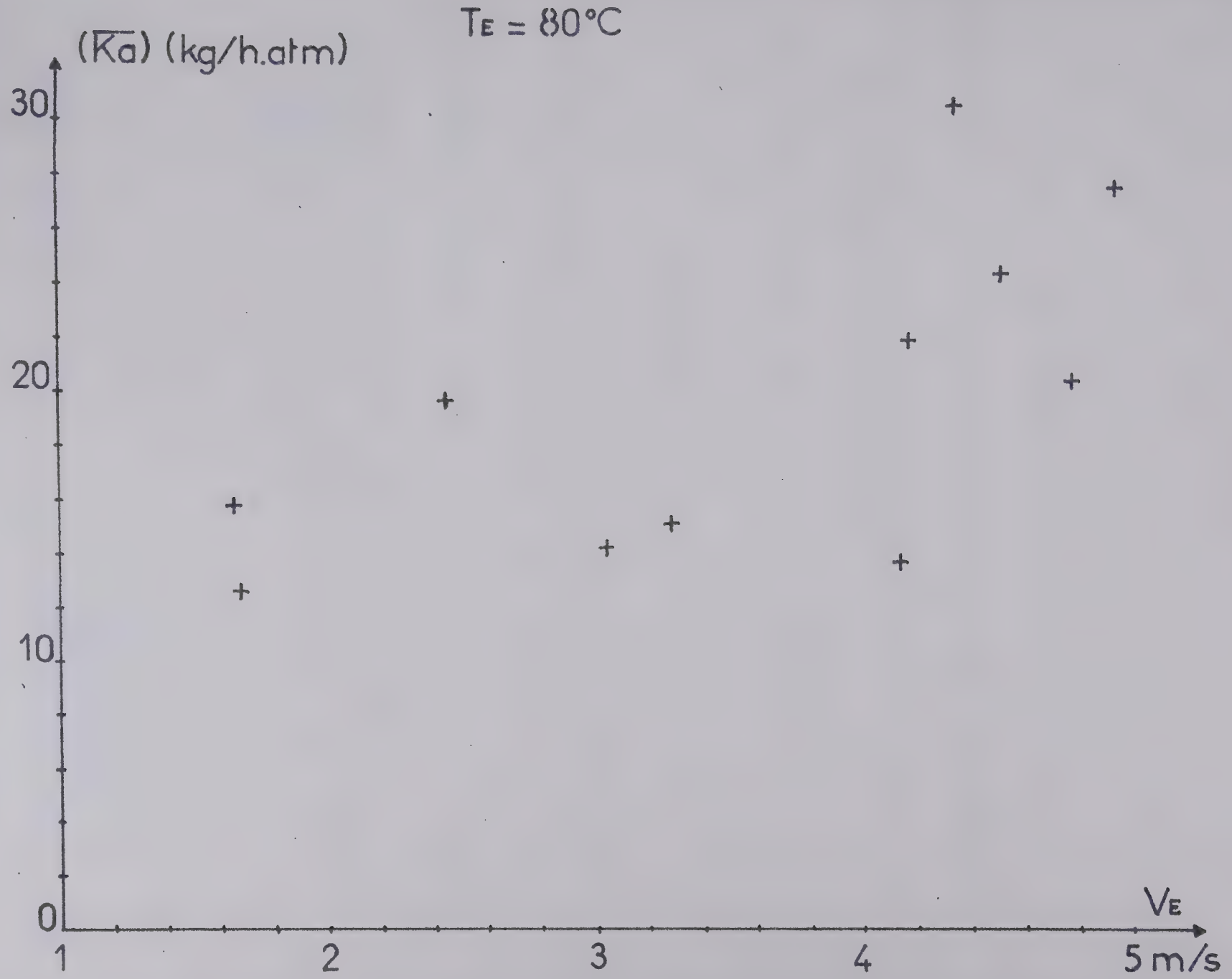


FIG A3.10

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur SALAZAR Alain

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du DIPLOME de DOCTEUR-INGENIEUR devant un jury composé de :

M.	BUGAREL, Professeur à l'I.N.P.T.	Président
M.	BESOMBES-VAILHE, Professeur à l'I.N.S.A.	Membres
M.	LAGUERIE, Maître-Assistant à l'I.N.P.T.	
M.	MARQUE, Chef adjoint technique au D.E.T.N. (Gaz de France) à la PLAINE SAINT DENIS	
M.	ROUTIE, Professeur à l'U.P.S.	

A TOULOUSE, le 15 novembre 1979
Le Président de l'I.N.P.T.

Professeur G. MONTEL

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Madame SUAZO Alain

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du DIPLOME de DOCTEUR-INGENIEUR devant un jury composé de :

M. BOUDARD, Professeur à l'I.N.P.T. — Président

M. BESSONNEAU-VALUBE, Professeur à l'I.N.S.A.

M. LAPUERTE, Maître-Assistant à l'I.N.P.T. — Membres

M. MARQUE, Chef adjoint technique au C.E.T.H. (Cne de Fenouc) à la PLAINE SAINT DENIS

M. ROUTIE, Professeur à l'E.N.S.

A TOULOUSE, le 15 novembre 1979
Le Président de l'I.N.P.T.

Professeur L. MONTEL